ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1886.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME IX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1886

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

LA CHIMIE DES ÉGYPTIENS,

D'APRÈS LES PAPYRUS DE LEIDE;

Par M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

La Chimie des anciens nous est connue principalement par quelques articles de Théophraste, de Dioscoride, de Vitruve et de Pline l'Ancien sur la matière médicale, la minéralogie et la métallurgie : seuls commentaires que nous puissions joindre jusqu'à présent à l'étude et à l'analyse des bijoux, instruments, couleurs, émaux, vitrifications et produits céramiques, retrouvés dans les débris des civilisations antiques. L'Égypte en particulier, si riche en objets de ce genre et qu'une tradition constante rattache aux premières origines de l'Alchimie, c'est-à-dire de la vieille Chimie théorique et philosophique; l'Égypte, dis-je, ne nous a livré jusqu'ici aucun document hiéroglyphique, relatif à l'art mystérieux des transformations de la matière. Nous ne connaissons l'antique science d'Hermès, la Science sacrée par excellence, que par les textes des alchimistes gréco-égyptiens; source suspecte, troublée dès les débuts et altérée par les imaginations mystiques de plusieurs générations de rêveurs et de scoliastes. Aussi devons-nous saluer avec joie la découverte

des textes authentiques que nous fournissent les papyrus grecs de Leide, récemment imprimés à Leide par M. Leemans, conservateur du Musée d'antiquité de cette ville. L'un des principaux papyrus qui s'y trouvent, le papyrus X (pages 199 à 259 du Volume de M. Leemans), est consacré à des recettes de Chimie et d'Alchimie, au nombre de 101, suivies de 10 articles extraits de Dioscoride. C'est le manuscrit le plus ancien aujourd'hui connu où il soit question de semblables sujets : car il remonte à la fin du IIIe siècle de notre ère, d'après Reuvens et Leemans. Ce serait donc là l'un de ces vieux livres d'Alchimie des Égyptiens sur l'or et l'argent, brûlés par Dioclétien vers 290, « afin qu'ils ne pussent s'enrichir par cet art et en tirer la source de richesses qui leur permissent de se révolter contre les Romains ». Cette destruction systématique est attestée par les chroniqueurs byzantins et par les actes de saint Procope [1]; elle est conforme à la pratique du droit romain pour les livres magiques, pratique qui a amené la destruction de tant d'Ouvrages scientifiques au moyen âge. Heureusement que le papyrus de Leide y a été soustrait et qu'il nous permet de comparer jusqu'à un certain point, par un texte absolument authentique, les connaissances des Égyptiens du IIIe siècle avec celles des alchimistes gréco-égyptiens dont les œuvres sont arrivées jusqu'à nous par des copies beaucoup plus modernes. Les unes et les autres sont liées étroitement avec les renseignements fournis par Dioscoride et par Pline sur la minéralogie et la métallurgie des anciens : ce qui paraît indiquer que plusieurs de ces recettes remontent au moins aux débuts de l'ère chrétienne. Elles sont peut-être beaucoup plus anciennes; car les procédés techniques se transmettent d'âge en âge. Leur comparaison avec les notions

---

[1] *Voir* mon Ouvrage : *Origines de l'Alchimie*, p. 72; 1885.

aujourd'hui acquises sur les métaux égyptiens [1], d'une part, et avec les descriptions alchimiques proprement dites, d'autre part, confirme et précise mes inductions précédentes sur le passage entre ces deux ordres de notions. Je me suis attaché à pénétrer plus profondément ces textes, en faisant concourir à la fois les lumières tirées de l'histoire des croyances mystiques des anciens et de leurs pratiques industrielles avec celles que nous fournit la Chimie d'aujourd'hui. Je me proposais surtout d'y rechercher des documents nouveaux sur l'origine des idées des alchimistes relatives à la transmutation des métaux, idées qui semblent si singulières aujourd'hui. Mon espoir n'a pas été trompé : je crois, en effet, pouvoir établir que l'étude de ces papyrus fait faire un pas à la question, en montrant avec précision comment les espérances et les doctrines alchimiques sur la transmutation des métaux précieux sont nées des pratiques des orfèvres égyptiens pour les imiter et les falsifier. Le nom même de l'un des plus vieux alchimistes, Phiménas ou Pammenès, se retrouve à la fois dans le papyrus et dans le Pseudo-Démocrite, comme celui de l'auteur de recettes à peu près identiques.

Étrange destinée de ces papyrus ! Ce sont les carnets d'un artisan faussaire et d'un magicien charlatan, conservés à Thèbes, probablement dans un tombeau, ou plus exactement dans une momie. Après avoir échappé par hasard aux destructions systématiques des Romains, à des accidents de tous genres pendant quinze siècles et, chose plus grave peut-être, aux mutilations intéressées des fellahs, marchands d'antiquités, ces papyrus nous fournissent aujourd'hui un document sans pareil pour apprécier à la fois les procédés des anciens pour la fabrication des alliages, leur état psychologique et leurs préjugés mêmes relativement à la puissance de l'homme sur la nature. La

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 211.

concordance presque absolue de ces textes avec certains de ceux des alchimistes grecs vient, je le répète, appuyer par une preuve authentique ce que nous pouvions déjà induire sur l'origine de ces derniers et sur l'époque de leur composition. En même temps, la précision de certaines des recettes communes aux deux ordres de documents, applicables encore aujourd'hui et parfois conformes à celles des Manuels Roret, précision opposée à la chimérique prétention de faire de l'or, vient ajouter un nouvel étonnement à notre esprit. Comment nous rendre compte de l'état intellectuel et mental des hommes qui pratiquaient ces recettes frauduleuses, destinées à tromper les autres par de simples apparences? Comment avaient-ils fini par se faire illusion à eux-mêmes, et par croire réaliser, à l'aide de quelque rite mystérieux, la transformation effective d'un alliage semblable à l'or en un or véritable?

Ce n'est pas ici le lieu de rappeler l'origine de ces papyrus, les uns magiques, astrologiques et gnostiques, les autres alchimiques, mais liés entre eux par certaines parties communes, qui attestent une fois de plus l'étroite parenté de ces diverses sciences secrètes, dans les premiers siècles de l'ère chrétienne. J'ai donné à cet égard des développements étendus dans le *Journal des Savants* (avril, mai et juin 1886); mais il me paraît utile de publier dans le présent Recueil les morceaux d'ordre chimique, en en faisant la matière d'une traduction plus régulière, accompagnée d'un commentaire systématique. Deux procédés chimiques se rencontrent dans le papyrus V, consacré spécialement à des formules magiques; le papyrus W fournit quelques mots seulement; tandis que le papyrus X est entièrement chimique. Commençons par le premier papyrus.

Papyrus V.

1° On y trouve d'abord une recette d'encre, composée avec 4 drachmes de misy (sulfate de fer basique, mêlé de sulfate de cuivre), 2 drachmes de couperose (verte), 2 drachmes de noix de galle, 3 drachmes de gomme; le tout additionné avec 4 drachmes d'une encre mystique, fabriquée avec les 7 parfums et les 7 fleurs ([1]), substances au moyen desquelles on écrivait les formules magiques.

2° Le procédé pour affiner l'or offre plus d'intérêt. Il est cité ailleurs dans une préparation sur la coloration de l'or, donnée dans le papyrus chimique proprement dit (papyrus X) : ce qui établit la connexité des deux papyrus. Ajoutons encore qu'il se trouve transcrit entre une formule pour demander un songe et la description d'un anneau magique qui donne le bonheur; ce qui montre bien le milieu intellectuel d'alors : les mêmes personnes pratiquaient la Magie et la Chimie. Enfin, ce procédé renferme une recette intéressante, par sa ressemblance avec la méthode connue sous le nom de *cément royal,* à l'aide de laquelle on séparait l'or et l'argent au moyen âge et jusque vers la fin du XVIIe siècle. Donnons d'abord la traduction de ce texte :

Prenez du vinaigre piquant, épaississez, prenez de ([2]) ..., 8 drachmes de sel commun, 2 drachmes d'alun lamelleux (schis-

---

([1]) D'après un autre (W) des papyrus, les sept parfums sont :

Le Styrax consacré à Saturne; le Malabathrum à Jupiter; le Costus à Mars; l'Encens au Soleil; le Nard Indien à Vénus; le Casia à Hermès; la Myrrhe à la Lune.

Les sept fleurs, d'après Manéthon cité par le même papyrus, sont :

La Marjolaine commune, le Lis, le Lotus, l'Eriphyllium (renoncule?), le Narcisse, la Violette blanche, la Rose.

On les broie dans un mortier blanc, vingt et un jours avant la cérémonie, et on les sèche à l'ombre.

([2]) Lacune.

teux); 4 drachmes de litharge, broyez avec le vinaigre pendant trois jours, séparez par décantation et employez. Alors ajoutez au vinaigre 1 drachme de couperose, une demi-obole de [1]...; trois oboles de chalcite [2], une obole et demie de sory [3], une silique [4] de sel commun, deux siliques de sel de Cappadoce [5]. Faites une lame ayant deux quarts (d'obole?). Soumettez-la à l'action du feu jusqu'à ce que la lame se rompe; ensuite prenez les morceaux et regardez-les comme de l'or affiné.

Ayant pris quatre paillettes d'or, faites-en une lame, chauffez-la et trempez-la dans de la couperose broyée avec de l'eau et avec une autre (couperose) sèche; battez (une partie) avec la matière sèche, une autre avec la matière mélangée; déversez la rouille et jetez dans ....

Il y a là deux recettes distinctes; dans toutes deux figure le sulfate de cuivre plus ou moins ferrugineux, sous les noms de *chalcanthon* ou couperose, et de sory. La seconde semble un fragment mutilé d'une formule plus étendue. La première présente une grande ressemblance avec une formule donnée dans Pline pour préparer un remède avec l'or, en communiquant aux objets torréfiés avec lui une propriété spécifique active, désignée par Pline sous le nom de *virus*. Remarquons que ce mot est la traduction littérale du grec ἰός, rouille ou venin, d'où dérive ἴωσις : ce qui complète le rapprochement entre la formule de Pline et celle du papyrus. Voici les paroles de Pline (*H. N.*, l. XXXIII, 25).

On torréfie l'or, dans un vase de terre, avec deux fois son poids de sel et trois fois son poids de misy [3], puis on répète

(1) 1 drachme = 6 oboles, mesure de poids.

(2) Minerai de cuivre et spécialement pyrite.

(3) Produit de l'altération lente des pyrites, pouvant renfermer à la fois du sulfate de cuivre et du sulfate de fer basique. Le sory est congénère du misy, produit d'origine analogue, mais moins riche en cuivre. (*Voir* Diosc., V, 116-118; Pline, *H. N.*, XXXIV, 30, 31).

(4) Silique = tiers de l'obole, mesure de poids.

(5) Variété de sel gemme.

l'opération avec 2 parties de sel et une partie de la pierre appelée schiste (1).

De cette façon il donne des propriétés actives aux substances chauffées avec lui, tout en demeurant pur et intact. Le résidu est une cendre que l'on conserve dans un vase de terre.

Pline ajoute que l'on emploie ce résidu comme remède. En fait il devait contenir les métaux étrangers à l'or, sous forme de chlorure ou d'oxychlorure. Renfermait-il aussi un sel d'or? A la rigueur, il se pourrait que le chlorure de sodium, mis en présence des sels basiques de peroxyde de fer, ou même du bioxyde de cuivre, pendant la préparation, dégageât du chlore susceptible d'attaquer l'or métallique ou ses alliages, en formant du chlorure d'or; ce dernier à l'état de chlorure double. Mais la chose n'est pas démontrée. En tout cas, l'or se trouve affiné dans l'opération precédente.

C'est en effet ce que montre la comparaison de ces textes avec l'exposition du *départ par cémentation*, par Macquer (*Dictionnaire de Chimie*, 1778). Il s'agit du problème fort difficile qui consiste à séparer l'or de l'argent, par la voie sèche. On y parvient aujourd'hui aisément par la voie humide, qui remonte au XVIIe siècle; mais elle n'était pas connue auparavant.

Voici la description donnée par Macquer du cément royal, usité autrefois dans la fabrication des monnaies. On prend 4 parties de briques pilées et tamisées; 1 partie de vitriol vert, calciné au rouge; 1 partie de sel commun; on en fait une pâte ferme que l'on humecte avec de l'eau, ou de l'urine. On la stratifie avec des lames d'or minces, dans un pot de terre; on lute le couvercle et l'on chauffe à un feu modéré pendant vingt-quatre heures, en prenant garde de fondre l'or. On répète au besoin l'opération.

---

(1) Le schiste de Pline signifie un minéral divisible en lamelles; c'est tantôt de l'alun, tantôt un minerai de fer, congénère de l'hématite (*H. N.*, XXXVI, 37).

En agissant ainsi, l'argent et les autres métaux se dissolvent dans le chlorure de sodium, avec le concours de l'action oxydante, et par suite chlorurante, exercée par l'oxyde de fer dérivé du vitriol ; tandis que l'or demeure inattaqué. D'après Macquer, ce procédé était même employé par les orfèvres, qui ménageaient l'action, de façon à changer la surface d'un bijou en or pur; tandis que la masse centrale demeurait à bas titre.

Il est facile de reconnaître la similitude de ce procédé avec la recette de Pline et celle des papyrus égyptiens. Geber et les chimistes du moyen âge en ont aussi gardé la tradition.

Papyrus W.

Dans le papyrus W, purement magique, nous relevons certains mots chimiques : tel est le « nitre tétragonal », sur lequel on doit écrire des dessins et des formules compliquées.

Ce n'était assurément pas notre salpêtre, ni notre carbonate de soude, qui ne se prêteraient guère à de pareilles opérations. Le sulfate de soude fournirait peut-être des lames suffisantes; mais il est plus probable qu'il s'agit ici d'un sel insoluble, suffisamment dur, tel que le carbonate de chaux (spath calcaire), le sulfate de chaux, ou peut-être le feldspath; car il est question plus loin de lécher et de laver deux de ses faces (*Papyri græci,* t. II, p. 91); il y a là une énigme. Sur ce nitre on écrit avec une encre faite des sept fleurs et des sept aromates (*Papyri græci,* t. II; p. 99 et p. 90), encre décrite plus haut : on doit y peindre une « stèle » sacrée et une invocation.

Papyrus X.

Le papyrus X est plus spécialement chimique : il témoigne d'une science des alliages et colorations métal-

liques fort subtile et fort avancée, science qui avait pour but la fabrication et la falsification des matières d'or et d'argent : à cet égard, il ouvre des jours nouveaux sur l'origine de l'idée de la transmutation des métaux. Non seulement l'idée est analogue; mais les pratiques exposées dans ce papyrus sont les mêmes que celle des plus vieux alchimistes, tels que le Pseudo-Démocrite, Zosime, Olympiodore, le Pseudo-Moïse : cette démonstration est de la plus haute importance pour l'étude des origines de l'Alchimie. Elle établit en effet que ces origines ne sont pas fondées sur des imaginations purement chimériques, comme on l'a cru quelquefois; mais elles reposaient sur des pratiques positives et des expériences véritables, à l'aide desquelles on fabriquait des imitations d'or et d'argent. Tantôt le fabricant se bornait à tromper le public, sans se faire illusion sur ses procédés : c'est le cas de l'auteur des recettes du papyrus. Tantôt il ajoutait à son art l'emploi des formules magiques et des prières, et il devenait dupe de sa propre industrie.

Les définitions du mot « or » dans le lexique alchimique grec, qui fait partie des vieux manuscrits, sont très caractéristiques. Elles sont au nombre de trois, que voici : « On appelle or le blanc et le jaune et les matières dorées, à l'aide desquelles on fabrique les teintures solides »; et ceci « l'or, c'est la pyrite et la cadmie et le soufre »; ou bien encore, « l'or, ce sont tous les fragments et lamelles jaunies et divisées et amenées à perfection ».

On voit que le mot « or », pour les alchimistes comme pour les orfèvres des papyrus de Leide, et j'ajouterai même, à certains égards, pour les orfèvres et les peintres d'aujourd'hui, avait un sens complexe; il servait à exprimer l'or vrai d'abord, puis l'or à bas titre, les alliages à teinte dorée, tout objet doré à la surface, toute matière couleur d'or, naturelle ou artificielle. Une certaine confusion analogue règne, même de nos jours, dans le langage cou-

rant; mais elle n'atteint pas le fond des idées, comme elle le fit autrefois. Cette extension de la signification des mots était en effet commune dans les temps anciens : les noms de l'émeraude et de saphir, pour nous borner à cet exemple, étaient appliqués par les Égyptiens aux pierres précieuses et vitrifications les plus diverses ([1]). Or, de même que l'on imitait l'émeraude et le saphir naturel, on imitait l'or et l'argent. En raison des notions fort confuses que l'on avait alors sur la constitution de la matière, on crut pouvoir aller plus loin et fabriquer des métaux artificiels absolument identiques avec les métaux naturels : on imagina d'y parvenir par des artifices mystérieux; mais il fallait faire concourir à l'œuvre les actions lentes de la nature et celles d'un pouvoir surnaturel.

Il est du plus haut intérêt de constater quelles étaient les pratiques réelles, les manipulations positives des opérateurs. Or ces pratiques nous sont révélées par le papyrus de Leide sous la forme la plus claire et en concordance avec les recettes du Pseudo-Démocrite et d'Olympiodore. Nous sommes ainsi conduits à étudier les recettes du papyrus, qui contient la forme première de tous ces procédés et doctrines. Dans le Pseudo-Démocrite, et plus encore dans Zosime, elles sont déjà compliquées par des imaginations mystiques; puis sont venus les commentateurs qui ont amplifié de plus en plus la partie mystique, en obscurcissant ou éliminant la partie pratique, à laquelle ils étaient souvent étrangers. Les plus vieux textes, comme il arrive souvent, sont ici les plus clairs.

Donnons d'abord l'origine et la description de ce papyrus. Le papyrus X a été trouvé à Thèbes, sans doute avec les deux précédents; car la recette 15 qui s'y trouve s'en réfère au procédé d'affinage de l'or, cité dans le papyrus V. Il est formé de dix grandes feuilles, hautes de $0^m,30$, larges

---

([1]) *Origines de l'Alchimie*, p. 218.

de $0^m,34$, pliées en deux dans le sens de la largeur. Il renferme seize pages d'écriture, de vingt-huit à quarante-sept lignes, en majuscules de la fin du IIIe siècle. Il contient soixante-quinze formules de métallurgie, destinées à composer des alliages en vue de la fabrication des coupes, vases, images et autres objets d'orfèvrerie; à souder ou à colorer superficiellement les métaux; à en essayer la pureté, etc.; formules disposées sans ordre et avec de nombreuses répétitions. Il y a en outre quinze formules pour faire des lettres d'or ou d'argent, sujet connexe avec le précédent. Le tout ressemble singulièrement au carnet de travail d'un orfèvre, opérant tantôt sur des métaux purs, tantôt sur des métaux alliés ou falsifiés. Ces textes sont remplis d'idiotismes, de fautes d'orthographe et de fautes de grammaire : c'est bien là la langue pratique d'un artisan. Ils offrent d'ailleurs le cachet d'une grande sincérité, sans ombre de charlatanisme, malgré l'improbité professionnelle des recettes. Puis viennent onze recettes pour teindre les étoffes en couleur pourpre, ou en couleur glauque. Le papyrus se termine par dix articles tirés de la *Matière médicale* de Dioscoride, relatifs aux minéraux mis en œuvre dans les recettes précédentes.

On voit par cette énumération que le même opérateur pratiquait l'orfèvrerie et la teinture des étoffes précieuses. Mais il semble étranger à la fabrication des émaux, vitrifications, pierres précieuses artificielles. Du moins aucune mention n'en est faite dans les recettes actuelles, quoique ce sujet soit longuement traité dans les écrits alchimiques. Le papyrus X ne s'occupe d'ailleurs que des objets d'orfèvrerie fabriqués avec les métaux précieux; les armes, les outils et autres gros ustensiles, ainsi que les alliages correspondants ne figurant pas ici.

C'est une collection de procédés pratiques, de dates et d'origines diverses, mis bout à bout; avec des unités différentes, avec des répétitions identiques et des repro-

ductions tantôt développées, tantôt abrégées. Parfois les proportions seules des métaux primitifs figurent, suivies de l'énoncé sommaire des opérations, les fondants étant omis; parfois, il n'y a plus que les proportions des ingrédients, ou même de certains d'entre eux. Le tout ressemble à des notes de praticiens, destinées à conserver seulement le souvenir d'un point essentiel, le reste étant confié à la mémoire. Les recettes finales : *asèm* égyptien, d'après Phiménas le Saïte; eau de soufre; dilution de l'*asèm*, etc., ont au contraire un caractère de complication spéciale, qui rappelle les alchimistes, aussi bien que les signes planétaires de l'or et de l'argent, inscrits dans la dernière recette.

Commençons par dire quelques mots des dix articles extraits de Dioscoride et relatifs à divers minéraux employés dans les recettes, lesquels donnent la mesure des connaissances minéralogiques de l'auteur du papyrus. Le texte de Dioscoride étant publié, il suffira d'en reproduire les titres, sans les traduire *in extenso*.

Ils concernent les corps suivants :

Arsenic (notre orpiment);

Sandaraque (notre réalgar);

Misy (sulfate basique de fer mêlé de sulfate de cuivre);

Cadmie (oxyde de zinc impur, mêlé d'oxyde de cuivre, voire même d'oxyde de plomb, d'oxyde d'antimoine, d'acide arsénieux, etc.);

Soudure d'or ou chrysocolle (signifiant à la fois un alliage d'or et d'argent ou de plomb, et la malachite et divers corps congénères);

Rubrique de Sinope (vermillon, minium, sanguine);

Alun (notre alun et divers autres corps astringents);

Natron (*nitrum* des anciens; notre carbonate de soude; parfois aussi le sulfate de soude);

Cinabre (notre minium et aussi notre sulfure de mercure);

Enfin mercure.

Le texte du papyrus sur ces divers points est en somme le même que le texte des manuscrits connus de Dioscoride (édition Sprengel, 1829) ; à cela près que l'auteur du papyrus a supprimé les vertus thérapeutiques des minerais, le détail des préparations et souvent celui des provenances. Ces suppressions, celles des propriétés médicales en particulier, sont évidemment systématiques.

L'article *mercure* seul donne lieu à quelques remarques importantes. On y retrouve dans le papyrus, comme dans le texte de l'édition classique de Sprengel, le mot ἄμβιξ, désignant le couvercle d'un vase, couvercle à la face inférieure duquel se condensent les vapeurs du mercure sublimé (αἰθάλη) : ce même mot, joint à l'article arabe *al*, a produit le nom : *alambic*. On voit que l'*ambix* est le chapiteau d'aujourd'hui. L'alambic proprement dit et l'aludel sont d'ailleurs décrits dans les alchimistes grecs : ils étaient connus dès le IVe ou le Ve siècle de notre ère.

Une autre variante n'est pas sans intérêt, au point de vue de la discussion des textes. Le texte donné par Sprengel porte : « On garde le mercure dans des vases de verre, ou de plomb, ou d'étain, ou d'argent; car il ronge tout autre matière et s'écoule. » La mention du verre est exacte; mais celle des vases de plomb, d'étain, d'argent est absurde; car ce sont précisément ces métaux que le mercure attaque : elle n'a pu être ajoutée que par un commentateur ignorant. Or le papyrus démontre qu'il en est réellement ainsi : car il parle seulement des vases de verre, sans faire mention des vases métalliques. On sait que l'on transporte aujourd'hui le mercure dans des vases de fer, dont l'emploi ne paraît pas avoir été connu des anciens.

Venons à la partie vraiment originale du papyrus.

Je vais présenter d'abord la traduction des articles relatifs aux métaux, au nombre de quatre-vingt-dix, dont un article sur l'eau de soufre ou eau divine; et celle des

articles sur la teinture, au nombre de onze; puis j'en commenterai les points les plus importants (¹).

PREMIÈRE PARTIE.

TRADUCTION DU PAPYRUS X DE LEIDE.

1. *Purification et durcissement du plomb.*

Fondez-le, répandez à la surface de l'alun lamelleux et de la couperose réduits en poudre fine et mélangés, et il durcira.

2. *Autre (purification) de l'étain.*

Le plomb et l'étain blanc sont aussi purifiés par la poix et le bitume. Ils sont rendus solides par l'alun et le sel de Cappadoce, et la pierre de Magnésie (²) jetée à leur surface.

3. *Purification de l'étain que l'on jette dans le mélange de l'asèm* (³).

Prenez de l'étain purifié de toute autre substance, fondez-le, laissez-le refroidir; après l'avoir recouvert d'huile et bien mélangé, fondez-le de nouveau; ensuite ayant broyé ensemble de l'huile, du bitume et du sel, frottez-en le métal, et fondez une troisième fois; après fusion, mettez à part l'étain après l'avoir purifié par lavage; car il sera comme de l'argent durci. Lorsque vous voudrez l'employer dans la fabrication des objets d'argent, de telle sorte qu'on ne le reconnaisse pas et qu'il ait la dureté de l'argent, mêlez 4 parties d'argent, 3 parties d'étain, et le produit devient comme un objet d'argent.

C'est la fabrication d'un alliage d'argent et d'étain, destiné à simuler l'argent; ou plutôt un procédé pour doubler le poids du premier métal.

(¹) *Papyri Græci* de Leide, t. II, p. 199 à 259.

(²) Ce n'est pas notre magnésie, mais l'oxyde magnétique de fer, ou quelque autre minerai noir, roux ou blanc, venant des villes ou provinces qui portaient le nom de Magnésie. (*Voir* PLINE, *H. N.*, XXXVI, 25.) Chez les alchimistes le sens du mot s'était encore étendu.

(³) *Asèm* désignait divers alliages destinés à imiter l'or et l'argent; *voir* plus loin.

4. *Purification de l'étain.*

Poix liquide et bitume, une partie de chaque; jetez (sur l'étain), fondez, agitez. Poix sèche, 20 drachmes; bitume, 12 drachmes.

5. *Fabrication de l'asèm.*

Étain, 12 drachmes; mercure, 4 drachmes; terre de Chio ([1]), 2 drachmes. A l'étain fondu, ajoutez la terre broyée, puis le mercure, agitez avec du fer, et mettez en œuvre (le produit).

6. *Doublement de l'asèm.*

Voici comment on opère le doublement de l'asèm.

On prend : cuivre affiné, 40 drachmes; asèm, 8 drachmes; étain en bouton, 40 drachmes; on fond d'abord le cuivre et, après deux chauffes, l'étain; ensuite l'asèm. Lorsque tous deux sont ramollis, refondez à plusieurs reprises et refroidissez au moyen de la composition précédente ([2]). Après avoir augmenté le métal par de tels procédés, nettoyez-le avec la coupholithe ([3]). Le *triplement* s'effectue par les mêmes procédés, les poids étant répartis conformément à ce qui a été dit plus haut.

C'est un bronze blanc amalgamé, analogue à certain métal de cloche.

7. *Masse inépuisable* (ou *perpétuelle*).

Elle se prépare par les procédés définis dans le doublement de l'asèm. Si vous voulez prélever sur la masse 8 drachmes, séparez-les et refondez 4 drachmes de ce même asèm; fondez-les trois fois et répétez, puis refroidissez et mettez-les en réserve dans la coupholithe (talc).

Voir aussi recette 60.

Il y a là l'idée d'un ferment, destiné à concourir à la multiplication de la matière métallique.

8. *Fabrication de l'asèm.*

Prenez de l'étain en petits morceaux et mou, quatre fois pu-

([1]) Sorte d'argile. — Diosc., *Mat. méd.*, V, 173. — Pline, *H. N.*, XXXV, 56.

([2]) Amalgame d'étain décrit dans l'article 5.

([3]) Talc ou sélénite.

rifié ; prenez-en 4 parties et 3 parties de cuivre blanc pur et 1 partie d'asèm. Fondez, et, après la fonte, nettoyez à plusieurs reprises, et fabriquez avec ce que vous voudrez : ce sera de l'asèm de première qualité, qui trompera même les ouvriers.

Alliage blanc, analogue aux précédents ; avec intention de fraude.

9. *Fabrication de l'asèm fusible.*

Cuivre de Chypre, 1 mine ; étain en baguettes, 1 mine ; pierre de Magnésie, 16 drachmes ; mercure, 8 drachmes ; pierre de Poros [1], 20 drachmes.

Ayant fondu le cuivre, jetez-y l'étain, puis la pierre de Magnésie en poudre, puis la pierre de Poros, enfin le mercure ; agitez avec du fer et versez au moment voulu.

Alliage analogue, avec addition de mercure.

10. *Doublement de l'asèm.*

Prenez du cuivre de Chypre affiné, jetez dessus parties égales, c'est-à-dire 4 drachmes de sel d'Ammon [2] et 4 drachmes d'alun ; fondez et ajoutez parties égales d'asèm.

Bronze enrichi en cuivre.

11. *Fabrication de l'asèm.*

Purifiez avec soin le plomb avec la poix et le bitume, ou bien l'étain ; et mêlez la cadmie [3] et la litharge, à parties égales avec le plomb, et remuez jusqu'à mélange parfait et solidification. On s'en sert comme de l'asèm naturel [4].

Alliage complexe renfermant du plomb, ou de l'étain, et du zinc.

---

(1) PLINE, *H. N.*, XXXVI, 28. Pierre blanche et dure, assimilée au marbre de Paros.

(2) Ce mot a changé de sens : à la fin du moyen âge il signifiait notre chlorhydrate d'ammoniaque ; mais à l'origine il s'appliquait à un sel fossile qui se développait par efflorescence, sel analogue au natron. PLINE, *H. N.*, XXXI, 39. *Voir* p. 35 du présent Mémoire.

(3) *Voir* p. 16.

(4) L'asèm naturel est l'électrum, alliage d'or et d'argent. Voir *Origines de l'Alchimie*, p. 215.

12. *Fabrication de l'asèm.*

Prenez les rognures (¹) des feuilles (métalliques), trempez dans le vinaigre et l'alun blanc lamelleux et laissez-les mouillées pendant sept jours, et alors fondez avec le quart de cuivre 8 drachmes de terre de Chio (²), et 8 drachmes de terre asémienne (³), et 1 drachme de sel de Cappadoce, alun lamelleux 1 drachme; mêlez, fondez, et jetez du noir à la surface.

13. *Fabrication du mélange.*

Cuivre de Gaule (⁴), 8 drachmes; étain en baguettes, 12 drachmes; pierre de Magnésie, 6 drachmes; mercure, 10 drachmes; asèm, 5 drachmes.

14. *Fabrication du mélange pour une préparation.*

Cuivre, 1 mine (poids), fondez et jetez-y 1 mine d'étain en boutons et travaillez ainsi.

15. *Coloration de l'or.*

Colorer l'or pour le rendre bon pour l'usage. Misy et sel et vinaigre provenant de la purification de l'or; mêlez le tout et jetez dans le vase (qui renferme) l'or décrit dans la préparation précédente; laissez quelque temps et, ayant ôté (l'or) du vase, chauffez-le sur des charbons; puis de nouveau jetez-le dans le vase qui renferme la préparation susdite; faites cela plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il devienne bon pour l'usage.

C'est une recette d'affinage, qui s'en réfère à la préparation décrite plus haut (p. 9); ce qui montre que le papyrus alchimique X et le papyrus magique V se faisaient suite et ont été composés par un même écrivain.

16. *Augmentation de l'or.*

Pour augmenter l'or, prenez de la cadmie de Thrace, faites le mélange avec la cadmie en croûtes (⁵), ou celle de Gaule.

(¹) La nature du métal qui fournit les rognures n'est pas indiquée: est-ce de l'argent, ou de l'asèm précédent?

(²) Sorte de terre argileuse. *Voir* recette 5.

(³) Est-ce un minerai d'asèm? ou plutôt la terre argileuse de Samos? PLINE, *H. N.*, XXXV, 53 et XXXVI, 40.— DIOSC., *Mat. méd.*, V. 171, 172.

(⁴) *Voir* Pline, *H. N.*, XXXIV, 20.

(⁵) Sur les diverses variétés de cadmie, *voir* DIOSCORIDE, *Matière médicale*, V, 84. PLINE, *H. N.*, XXXIV, 22.

Cette phrase est le commencement d'une recette plus étendue ; car elle doit être complétée par la suivante, qui en est la suite : le second titre *fraude de l'or* étant probablement une glose qui a passé dans le texte, par l'erreur du copiste.

17. *Fraude de l'or.*

Misy et rouge de Sinope [1] parties égales pour une partie d'or. Après qu'on aura jeté l'or dans le fourneau et qu'il sera devenu d'une belle teinte, jetez-y ces deux ingrédients et, enlevant (l'or), laissez refroidir, et l'or est doublé.

La cadmie en croûtes, c'est-à-dire la portion la moins volatile des oxydes métalliques condensés aux parois des fourneaux de fusion du cuivre, renfermait, à côté de l'oxyde de zinc, des oxydes de cuivre et de plomb. On devait employer en outre quelque corps réducteur, omis dans la recette. Le tout formait un alliage d'or et de plomb, avec du cuivre et peut-être du zinc. C'était donc en somme une falsification, comme la glose l'indique.

18. *Fabrication de l'asèm.*

Étain, un dixième de mine ; cuivre de Chypre, un seizième de mine ; minerai de Magnésie, un trente-deuxième ; mercure, deux statères (poids). Fondez le cuivre, jetez-y d'abord l'étain, puis la pierre de magnésie ; puis, ayant fondu ces matières, ajoutez-y un huitième de bel asèm blanc, de nature conforme. Puis, lorsque le mélange a eu lieu et au moment de refroidir, ou de refondre ensemble, ajoutez alors le mercure en dernier lieu.

19. *Autre (formule).*

Cuivre de Chypre, 4 statères ; terre de Samos, 4 statères ; alun lamelleux, 4 statères ; sel commun, 2 statères ; asèm noirci, 2 sta-

---

(1) Ce mot a eu plusieurs sens : vermillon, minium, rouge d'oxyde de fer. Dans Dioscoride, V, 111, il semble indiquer une ocre rouge ; car il est indiqué comme remède susceptible d'être pris à l'intérieur. De même dans Pline, *H. N.*, XXXV, 13. Ici ce serait, semble-t-il, du minium, lequel fournirait du plomb à l'alliage.

tères, ou, si vous voulez faire plus beau, 4 statères. Ayant fondu le cuivre, répandez dessus la terre de Chio et l'alun lamelleux broyés ensemble, remuez de façon à mélanger; et, ayant fondu cet asèm, coulez. Ayant mêlé ce qui vient d'être fondu avec du (bois de) genièvre, enlevez; avant de l'ôter, après avoir chauffé, éteignez le produit dans l'alun lamelleux et le sel, pris à parties égales, avec de l'eau visqueuse; épaississement minime; et, si vous voulez terminer le travail, trempez de nouveau dans le mélange susdit; chauffez afin que (le métal) devienne plus blanc. Ayez soin d'employer du cuivre affiné d'avance; l'ayant chauffé au commencement et soumis à l'action du soufflet, jusqu'à ce qu'il ait rejeté son écaille et soit devenu pur, et alors employez-le, comme il vient d'être écrit.

C'est encore un procédé d'alliage, mais dans lequel on augmente la proportion du cuivre dans l'asèm déjà préparé : ce qui devait rapprocher le bronze obtenu de la couleur de l'or.

20. *Autre (formule).*

Prenez un statère Ptolémaïque ([1]); car ils renferment dans leur composition du cuivre, et trempez-le; or la composition du liquide pour tremper est celle-ci : alun lamelleux, sel commun dans le vinaigre pour trempe; épaississement visqueux. Après avoir trempé et lorsque le métal fondu aura été nettoyé et mêlé avec cette composition, chauffez, puis trempez, puis enlevez, puis chauffez.

20 *bis (sans titre).*

Voici la composition du liquide pour tremper : alun lamelleux, sel commun dans le vinaigre pour trempe, épaississement visqueux; ayant trempé dans cette mixture, chauffez, puis trempez, puis enlevez, puis chauffez; quand vous aurez trempé quatre fois ou davantage, en chauffant chaque fois auparavant, le (métal) deviendra supérieur à l'asèm noirci. Plus nombreux seront les traitements, chauffes et trempes, plus il s'améliorera.

Ce sont des formules de décapage et d'affinage, dans lesquelles n'entre aucun métal nouveau. Il semble que,

---

([1]) Il s'agit ici d'une monnaie.

dans ceci, il s'agisse soit de rehausser la teinte, comme on le fait en orfèvrerie, même de notre temps; soit de faire passer une monnaie riche en cuivre pour une monnaie d'argent, en dissolvant le cuivre à la surface.

En effet, les orfèvres emploient aujourd'hui diverses recettes analogues pour donner à l'or une belle teinte, telles que les suivantes, tirées du *Manuel Roret* :

Or mat, salpêtre, alun, sel (*voir* recette 25);
Or fin, avec addition d'acide arsénieux;
Or rouge, par addition d'un sel de cuivre;
Or jaune, par addition de salpêtre et de sel ammoniac.
Pour lustrer et polir (*Manuel Roret*, t. II, p. 188; 1832). Tartre brut, 2 onces; soufre en poudre, 2 onces; sel marin, 4 onces; faites bouillir dans parties égales d'eau et d'urine; trempez-y l'or ou l'ouvrage doré.

Le soufre et l'urine se retrouvent ici, comme chez les alchimistes égyptiens.

21. *Traitement de l'asèm dur.*

Comme il convient de faire pour changer l'asèm dur et noir en (un métal) mou et blanc. Prenant des feuilles de ricin, faites infuser dans l'eau un jour; puis mouillez dans l'eau avant de fondre et fondez deux fois et aspergez avec l'aphronitron ([1]). Et jetez dans la fonte de l'alun; employez. Il possède la qualité, car il est beau.

22. *Autre* (*formule*).

Secours pour tout *asèm* gâté. Prenant de la paille et de l'orge et de la rue sauvage, infusez dans le vinaigre, versez-y du sel et des charbons; jetez le tout dans le fourneau, soufflez longtemps et laissez refroidir.

Ce sont des procédés d'affinage d'un métal oxydé ou sulfuré à la surface.

([1]) Peut-être s'agit-il ici de notre salpêtre? *Voir* DIOSCORIDE, *Matière médicale*, V. 131. Le mot d'*aphronitron* désignait des efflorescences salines de composition fort différente.

23. *Blanchiment du cuivre.*

Pour blanchir le cuivre, afin de le mêler à l'asèm à parties égales, sans qu'on puisse le reconnaître. Prenant du cuivre de Chypre, fondez-le, jetant dessus 1 mine de sandaraque décomposée (1), 2 drachmes de sandaraque couleur de fer, 5 drachmes d'alun lamelleux, et fondez. Dans la seconde fonte, on jette 4 drachmes de cire du Pont, ou moins, on chauffe et l'on coule.

C'est ici une falsification par laquelle le cuivre est teint au moyen de l'arsenic. La recette est fort voisine de celle des alchimistes. — On prépare aujourd'hui par un procédé analogue (avec le concours du flux noir) le cuivre blanc ou *tombac blanc*.

24. *Durcissement de l'étain.*

Pour durcir l'étain, répandez séparément (à sa surface) l'alun lamelleux et la couperose; si en outre vous avez purifié l'étain comme il faut et employé les matières dites précédemment, de sorte qu'il ne leur échappe pas en s'écoulant pendant la chauffe, vous aurez l'asèm égyptien pour la fabrication des objets (d'orfèvrerie).

25. *Enduit d'or.*

Pour enduire l'or, autrement dit pour purifier l'or et le rendre brillant : misy, 4 parties; alun, 4 parties; sel, 4 parties. Broyez avec l'eau. Et ayant enduit l'or, placez-le dans un vase de terre déposé dans un fourneau et luté avec de la terre glaise, jusqu'à ce que les matières susdites aient été consumées (2), retirez-le et nettoyez avec soin.

26. *Purification de l'argent.*

Comment on purifie l'argent et on le rend brillant. Prenez une partie d'argent et un poids égal de plomb; mettez dans un fourneau, maintenez fondu jusqu'à ce que le plomb ait été consumé; répétez l'opération plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il devienne brillant.

C'est une coupellation incomplètement décrite. Strabon signale déjà cette méthode.

---

(1) Sulfure d'arsenic grillé?

(2) C'est-à-dire jusqu'à ce que le fondant ait été absorbé par le vase ou évaporé.

27. *Coloration en argent.*

Pour argenter les objets de cuivre : étain en baguettes, 2 drachmes; mercure, 2 drachmes; terre de Chio, 2 drachmes. Fondez l'étain, jetez dessus la terre broyée, puis le mercure, et remuez avec du fer et façonnez en globules.

C'est la fabrication d'un amalgame d'étain, destiné à blanchir le cuivre.

28. *Fabrication du cuivre pareil à l'or.*

Broyez du cumin; versez-y de l'eau, délayez, laissez en contact pendant trois jours. Le quatrième, secouez, et, si vous voulez vous en servir comme enduit, mêlez-y de la chrysocolle [1]. Et l'or paraîtra.

C'est un vernis.

29. *Fabrication de l'asèm fusible.*

Cuivre de Chypre, 1 partie; étain, 1 partie; pierre de Magnésie, 1 partie, pierre de Paros brute broyée finement.... D'abord on fond le cuivre, puis l'étain, puis la pierre de Magnésie [2]; ensuite on y jette la pierre de Paros pulvérisée; on remue avec du fer et l'on exécute l'opération du creuset.

30. *Fabrication de l'asèm.*

Étain, une mesure; cuivre de Gaule, une demi-mesure. Fondez d'abord le cuivre, puis l'étain, remuez avec du fer, et jetez dessus la poix sèche, jusqu'à saturation; ensuite versez, refondez, en employant de l'alun lamelleux, à la façon de la poix; et alors versez. Si vous voulez fondre d'abord l'étain, puis la limaille de cuivre ci-dessus, suivez la même proportion et la même marche.

31. *Préparation de la chrysocolle* [3].

La soudure d'or se prépare ainsi : cuivre de Chypre, 4 parties; asèm, 2 parties; or, 1 partie. On fond d'abord le cuivre, puis l'asèm, ensuite l'or.

---

(1) Soudure d'or. *Voir* la recette 31.

(2) Ceci semble indiquer un oxyde fusible, tel que la litharge?

(3) Soudure d'or.

32. *Reconnaître la pureté de l'étain.*

Après avoir fondu, mettez du papier au-dessous et versez : si le papier brûle, l'étain contient du plomb.

Pline donne un procédé analogue (*H. N.*, XXXIV, 48). On exécute encore aujourd'hui dans les Cours de Chimie une manipulation du même ordre.

33. *Fabrication de la soudure pour travailler l'or.*

Comme il convient de faire la soudure pour les ouvrages d'or : or, 2 parties; cuivre, 1 partie; fondez, divisez. Lorsque vous voulez une couleur brillante, fondez avec un peu d'argent.

Ce sont là des recettes d'orfèvrerie. On lit de même aujourd'hui dans le *Manuel Roret* (1832) :

Argent fin, 1 partie; cuivre, 1 partie; fondez ensemble, ajoutez or, 2 parties.

34. *Procédé pour écrire en lettres d'or.*

Pour écrire en lettres d'or, prenez du mercure, versez-le dans un vase propre, et ajoutez-y de l'or en feuilles; lorsque l'or paraîtra dissous dans le mercure, agitez vivement; ajoutez un peu de gomme, 1 grain, par exemple, et, laissant reposer, écrivez des lettres d'or.

35. *Autre (recette).*

Litharge couleur d'or, 1 partie; alun, 2 parties.

36. *Fabrication de l'asèm noir comme de l'obsidienne* [1]

Asèm, 2 parties; plomb, 4 parties. Placez sur un vase de terre vide, jetez-y un poids triple de soufre apyre [2], et, l'ayant mis dans le fourneau, fondez. Et l'ayant tiré du fourneau, frappez, et faites ce que vous voulez. Si vous voulez faire un objet figuré, en métal battu, ou coulé, alors limez et taillez : il ne se rouille pas

C'est un alliage noirci par les sulfures métalliques.

Pline décrit une préparation analogue usitée en Égypte (*H. N.*, XXXIII, 46).

---

(1) Sur l'obsidienne, PLINE, *H. N.*, XXXVI, 67.

(2) N'ayant pas subi l'action du feu.

37. *Fabrication de l'asèm.*

Bon étain, 1 partie; fondez; ajoutez-y : poix sèche, le tiers du poids de l'étain ; ayant remué, laissez écumer la poix jusqu'à ce qu'elle ait été entièrement rejetée ; puis, après refroidissement de l'étain, refondez-le et ajoutez 13 drachmes d'étain, 1 drachme de mercure, agitez ; laissez refroidir et travaillez comme l'asèm.

C'est de l'étain affiné, avec addition d'un peu de mercure.

38. *Pour donner aux objets de cuivre l'apparence de l'or.*

Et que ni le contact ni le frottement contre la pierre de touche ne les décèle ; mais qu'ils puissent servir surtout pour (la fabrication d') un anneau de belle apparence. En voici la préparation. On broie l'or et le plomb en une poussière fine comme de la farine ; 2 parties de plomb pour 1 d'or, puis, ayant mêlé, on incorpore avec de la gomme, et l'on enduit l'anneau avec cette mixture ; puis on chauffe. On répète cela plusieurs fois, jusqu'à ce que l'objet ait pris la couleur. Il est difficile de déceler (la fraude) ; parce que le frottement donne la marque d'un objet d'or ; et la chaleur consume le plomb, mais non l'or.

39. *Écriture en lettres d'or.*

Lettres d'or : safran ; bile de tortue fluviale.

40. *Fabrication de l'asèm.*

Prenez étain blanc, très divisé, purifiez-le quatre fois ; puis prenez-en 4 parties, et le quart de cuivre blanc pur et 1 partie d'asèm, fondez : lorsque le mélange aura été fondu, aspergez-le de sel le plus possible, et fabriquez ce que vous voudrez, soit des coupes, soit ce qui vous plaira. Le métal sera pareil à l'*asèm* initial, de façon à tromper même les ouvriers.

41. *Autre (procédé).*

Argent, 2 parties ; étain purifié, 3 parties ; cuivre ... drachmes ; fondez ; puis enlevez et décapez ; mettez en œuvre comme pour les ouvrages d'argent de premier ordre.

42. *Enduit du cuivre.*

Si vous voulez que le cuivre ait la couleur de l'argent ; après avoir purifié le cuivre avec soin, mettez-le dans le mercure et la céruse : le mercure seul suffit pour l'enduit.

C'est du cuivre simplement blanchi à la surface par le mercure.

43. *Essai de l'or.*
Si vous voulez éprouver la pureté de l'or, refondez-le ou chauffez-le; s'il est pur, il garde sa couleur après le chauffage et reste pareil à une pièce de monnaie. S'il devient plus blanc, il contient de l'argent; s'il devient plus rude et plus dur, il renferme du cuivre et de l'étain; s'il noircit et s'amollit, du plomb.

Ce procédé d'essai sommaire répond à des observations exactes.

44. *Essai de l'argent.*
Chauffez l'argent ou fondez-le, comme l'or; et, s'il reste blanc, brillant, il est pur et non fraudé; s'il paraît noir, il contient du plomb; s'il paraît dur et jaune, il contient du cuivre.

Pline donne un procédé analogue, *H. N.*, XXXIII, 44.

45. *Écriture en lettres d'or.*
Écrire des lettres d'or. Écrire ce que vous voulez avec de la soudure d'orfèvre et du vinaigre.

46. *Décapage des objets de cuivre.*
Ayant fait cuire des bettes, décapez soigneusement avec le jus les objets de cuivre et d'argent. On fait bouillir les bettes dans l'eau.

47. *Cuivre pareil à l'or.*
Cuivre semblable à l'or par la couleur, soit : broyez du cumin dans l'eau; laissez reposer avec soin pendant trois jours; le quatrième, ayant arrosé abondamment, enduisez le cuivre et écrivez ce que vous voudrez. Car l'enduit et l'écriture ont la même apparence.

48. *Décapage des objets d'argent.*
Nettoyez avec de la laine de mouton, après avoir trempé dans de la saumure piquante; puis décapez avec de l'eau douce (sucrée?) et faites emploi.

49. *Dorure de l'argent.*

Pour dorer sans feuilles (d'or), un vase d'argent ou de cuivre. Fondez du natron jaune et du sel avec de l'eau, frottez avec et il sera (doré).

Recette obscure. Elle se réfère au natron jaune, corps dont il est question dans Pline, *H. N.*, XXXI, 46. Pline le donne comme un sel natif; mais, dans les lignes précédentes, il parle de la fusion du natron avec du soufre : ce qui formerait un sulfure, capable en effet de teindre les métaux. Zosime signale aussi le natron jaune.

50. *Écriture en lettres d'or.*

Broyez l'arsenic [1] avec de la gomme, puis avec de l'eau de puits; en troisième lieu écrivez.

51. *Dorure de l'argent.*

Broyez le misy avec la sandaraque et le cinabre et frottez-en l'objet d'argent.

53. *Écriture en lettres d'or.*

Après avoir séché des feuilles d'or, broyez avec de la gomme et écrivez.

54. *Préparation de l'or liquide.*

Placez des feuilles d'or dans un mortier, broyez-les avec du mercure et ce sera fait.

55. *Coloration en or.*

Comment on doit préparer l'argent doré. Délayez du cinabre avec de l'alun, versez dessus du vinaigre blanc, et ayant amené le tout en consistance de cire, exprimez à plusieurs reprises et laissez passer la nuit.

Il semble s'agir ici d'un enduit préliminaire.

56. *Préparation de l'or.*

Asèm, 1 statère, ou cuivre de Chypre, 3; 4 statères d'or; fondez ensemble.

C'est une préparation d'or à bas titre.

---

(1) Sulfure d'arsenic.

57. *Autre préparation.*

Dorer l'argent d'une façon durable. Prenez du mercure et des feuilles d'or, façonnez en consistance de cire; prenant le vase d'argent, décapez-le avec l'alun, et prenant un peu de la matière cireuse, enduisez-le avec le polissoir et laissez la matière se fixer; faites cela cinq fois. Tenez le vase avec un chiffon de lin propre, afin qu'il ne s'encrasse pas; et prenant de la braise, préparez des cendres, adoucissez avec le polissoir et employez comme un vase d'or. Il peut subir l'épreuve de l'or régulier.

Ces derniers mots montrent qu'il s'agit d'un procédé de falsification à l'épreuve de la pierre de touche.

58. *Écriture en lettres d'or.*

Arsenic couleur d'or, 20 drachmes; verre pulvérisé, 4 statères; ou blanc d'œuf, 2 statères, gomme blanche, 20 statères, safran, ... après avoir écrit, laissez sécher et polissez avec une dent (1).

59. *Fabrication de l'asèm.*

On prépare aussi l'asèm avec le cuivre: (argent), 2 mines; étain en bouton, 1 mine; fondant d'abord le cuivre, jetez-y l'étain et de la coupholithe, appelée craie (2), une demi-mine par mine; poursuivez jusqu'à ce que vous ayez fondu l'argent et la craie; après que le reste aura été dissipé et que l'argent restera seul, alors laissez refroidir, et employez-le comme de l'asèm préférable au véritable.....

60. *Autre* (*préparation*).

L'asèm perpétuel (3) se prépare ainsi: 1 statère de bel asèm, ajoutez-y 2 statères de cuivre affiné, fondez deux ou trois fois.

61. *Blanchiment de l'étain.*

Pour blanchir l'étain. Ayant chauffé avec de l'alun et du natron, fondez.

62. *Écriture en lettres d'asèm.*

Délayez de la couperose et du soufre avec du vinaigre; écrivez avec la matière épaissie.

---

(1) *Voir* Pline, *H. N.*, XIII, 25.

(2) Ce n'est pas notre craie, mais quelque terre argileuse jouant le rôle de fondant.

(3) *Voir* recette n° 7.

63. *Écriture en lettres d'or.*

Fleur du cnecos (¹), gomme blanche, blanc d'œuf mélangés dans une coquille, et incorporez avec de la bile de tortue, à l'estime, comme on fait pour les couleurs; faites emploi. La bile de veau très amère sert aussi pour la couleur.

Ici la couleur est à base organique.

64. *Essai de l'asèm.*

Pour reconnaître si l'asèm est fraudé. Placez dans la saumure, chauffez; s'il est fraudé, il noircit.

Cette recette est obscure. Se rapporte-t-elle à la formation d'un oxychlorure de cuivre?

65. *Décapage de l'étain.*

Placez du gypse dans un chiffon et nettoyez.

66. *Décapage de l'argent.*

Employez l'alun humide.

De même aujourd'hui dans le *Manuel Roret* (t. II, p. 195; 1832).

Dissolvez de l'alun, concentrez, écumez, ajoutez-y du savon et frottez l'argent avec un linge trempé dans cette composition.

67. *Teinture de l'asèm.*

Cinabre, 1 partie; alun lamelleux, 1 partie; terre cimolienne, 1 partie; mouillez avec de l'eau de mer et mettez en œuvre.

68. *Amollissement du cuivre.*

Chauffez-le; placez-le dans la fiente d'oiseau et après refroidissement enlevez.

69. *Teinture de l'or.*

Misy grillé, 3 parties; alun lamelleux, chélidoine, environ 1 partie; broyez en consistance de miel avec l'urine d'un enfant impubère et colorez l'objet; chauffez et trempez dans l'eau froide.

(¹) Plante analogue au carthame.

70. *Écriture en lettres d'or.*

Prenez un quart d'or éprouvé, fondez dans un creuset d'orfèvre; quand il sera fondu, ajoutez un kération (tiers d'obole) de plomb; après qu'il a été mélangé, ôtez et refroidissez et prenez un mortier de jaspe, jetez-y la matière fondue; ajoutez 1 kération de natron et mêlez la poudre avec soin avec du vinaigre piquant, à la façon d'un collyre médicinal, pendant trois jours; puis, quand le mélange est fait, incorporez 1 kération (mesure) d'alun lamelleux, écrivez et polissez avec une dent.

71. *Écriture en lettres d'or.*

Feuilles d'or ductiles; broyez avec du mercure dans un mortier; et employez-le pour écrire, à la façon de l'encre noire.

72. *Autre (préparation).*

Soufre apyre, ..., alun lamelleux ... ; gomme ... ; arrosez la gomme avec de l'eau.

73. *Autre (préparation).*

Soufre apyre, ..., alun lamelleux, une drachme; ajoutez au milieu de la rouille sèche; broyez la rouille, le soufre et l'alun finement; mêlez pour le mieux, broyez avec soin, et servez-vous-en comme d'encre noire à écrire, en délayant dans du vin exempt d'eau de mer. Écrivez sur papyrus et parchemin.

74. *Autre (préparation).*

Écrire en lettres d'or, sans or. Chélidoine, 1 partie; résine pure, 1 partie; arsenic couleur d'or, 1 partie, de celui qui est fragile; gomme pure; bile de tortue, 1 partie; partie liquide des œufs, 5 parties; prenez de toutes ces matières sèches le poids de 20 statères; puis jetez-y 4 statères de safran de Cilicie. On emploie non seulement sur papier ou parchemin; mais aussi sur marbre éclatant; ou bien si vous voulez faire un beau dessin sur quelque autre objet et lui donner l'apparence de l'or.

75. *Dorure.*

Dorure faisant le même effet. Arsenic lamelleux, couperose, sandaraque dorée [1], mercure, gomme adraganthe, moelle

---

[1] Il s'agit probablement d'un sulfure d'arsenic naturel ou artificiel, intermédiaire entre l'orpiment et le réalgar. La poudre même du réalgar est plus jaune que la masse compacte. Peut-être aussi était-ce du réalgar

d'arum, à parties égales; délaycz ensemble avec de la bile de chèvre. On l'applique sur les objets de cuivre passés au feu, sur les objets d'argent, sur les figures de (métal) et sur les petits boucliers. L'airain ne doit pas avoir d'aspérité.

76. *Autre (procédé).*
Misy des mines, 3 statères; alun des mines, 3 statères; chélidoine, 1 statère; versez-y l'urine d'un enfant impubère, broyez jusqu'à ce que le mélange devienne visqueux et trempez (-y l'objet).

77. *Autre (procédé).*
Prenez du cumin, broyez, laissez infuser trois jours dans l'eau, le quatrième, enlevez; enduisez-en les objets de cuivre, ou ce que vous voulez. Il faut maintenir le vase fermé pendant les trois jours.

78. *Écriture en lettres d'or.*
Broyez des feuilles d'or avec de la gomme, séchez et employez comme de l'encre noire.

79. *Écriture en lettres d'argent.*
Écrire des lettres d'argent. Litharge, 4 statères; délayez avec de la fiente de colombe et du vinaigre; écrivez avec un stylet passé au feu.

80. *Teinture de l'asèm (ou en couleur d'asèm).*
Cinabre, terre cimolienne, alun liquide, parties égales; mêlez avec de l'eau de mer, chauffez et trempez plusieurs fois.

81. *Coloration en argent.*
Afin qu'elle ne puisse être enlevée que par le feu.
Chrysocolle et céruse et terre de Chio, et mercure broyés ensemble; ajoutez du miel et, ayant traité d'abord le vase par le natron, enduisez.

82. *Durcissement de l'étain.*
Fondez-le, ajoutez-y un mélange homogène d'alun lamelleux et de couperose; pulvérisez, et aspergez (le métal), et il sera dur.

---

modifié par un commencement de grillage, mode de traitement auquel tous les minéraux usités en pharmacie étaient alors soumis. (*Voir* Dioscoride, *Mat. méd.*, *passim*, et spécialement V, 120 et 121.)

83. *Fabrication de l'asèm.*

Bon étain, 1 mine; poix sèche, 13 statères ; bitume, 8 statères ; fondez dans un vase de terre cuite luté autour; après avoir refroidi, mêlez 10 statères de cuivre en grains ronds et 3 statères d'asèm antérieur et 12 statères de pierre de Magnésie broyée. Fondez et faites ce que vous voudrez.

84. *Fabrication de l'asèm égyptien.*

Recette de Phiménas le Saïte. Prenez du cuivre de Chypre doux, purifiez-le avec du vinaigre, du sel et de l'alun ; après l'avoir purifié, fondez en jetant sur 20 statères de cuivre 3 statères de céruse bien pure, 2 statères de litharge couleur d'or (ou provenant de la coupellation de l'or), ensuite il deviendra blanc ; alors ajoutez-y 2 statères d'asèm très doux et sans défaut, et l'on obtiendra le produit. Empêchez en fondant qu'il n'y ait liquation. Ce n'est pas l'œuvre d'un ignorant, mais d'un homme expérimenté, et l'union des deux métaux sera bonne.

Cette recette est fort claire, sauf l'omission des agents destinés à réduire la litharge et la céruse.

85. *Autre (procédé).*

Préparation exacte d'asèm, préférable à celle de l'asèm proprement dit. Prenez : orichalque (1), par exemple, 1 drachme; mettez dans le creuset jusqu'à ce qu'il coule, jetez dessus, 4 drachmes de sel ammoniac (2) ou cappadocien; refondez, ajoutez-y en alun lamelleux le poids d'une fève d'Égypte; refondez, ajoutez-y 1 drachme de sandaraque décomposée (3), non de la sandaraque

---

(1) Laiton ou analogue.

(2) Il est plus que douteux qu'il s'agisse de notre sel ammoniac moderne. C'est plutôt une variété de sel gemme ou de carbonate de soude, d'après les textes formels de DIOSCORIDE, *Mat. méd.*, V, 125; et de PLINE, *H. N.*, XXXI, 39. Dans le PSEUDO-ARISTOTE, auteur de l'époque arabe, (MANGET, *Bibl. chem.*, t. I, p. 648), c'est aussi un sel fusible, qui n'émet pas de fumée. Mais dans GEBER, *Summa perfectionis*, livre I, Ch. x et *Libri investigationis* (IXe siècle); ainsi que dans *Avicenne* (XIe siècle), cité dans le *Speculum majus* de VINCENT de BEAUVAIS (l. VIII, 60), le mot sel ammoniac s'applique à un corps sublimable, tel que le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sens de ce mot a donc changé dans le cours des temps.

(3) Sulfure d'arsenic, probablement en partie désagrégé par le grillage.

dorée, mais de celle qui blanchit; ensuite transportez dans un autre creuset enduit à l'avance de terre de Chio; après fusion, ajoutez un tiers d'asèm et employez.

Cette préparation donne un alliage de cuivre et de zinc arsénical.

86. *Autre (procédé).*

Prenez: étain, 12 drachmes; mercure, 4 drachmes; terre de Chio, 2 drachmes; fondez l'étain; jetez-y la terre en poudre, puis le mercure; remuez avec un morceau de fer; mettez en globules.

87. *Doublement de l'or.*

Pour augmenter le poids de l'or. Fondez avec le quart de cadmie, et il deviendra plus lourd et plus dur.

Il fallait évidemment ajouter un agent réducteur et un fondant, dont la recette ne fait pas mention. On obtenait ainsi un alliage de l'or avec les métaux dont les oxydes constituaient la cadmie, c'est-à-dire le zinc, le cuivre ou le plomb spécialement; alliage riche en or. La même recette se lit aussi dans le Pseudo-Démocrite, mais comme toujours plus compliquée et plus obscure. Ce qui suit est plus clair.

88. *Autre (procédé).*

On altère l'or en l'augmentant avec le misy et la terre de Sinope (1); on le jette d'abord à parties égales dans le fourneau; quand il est devenu clair dans le creuset, on ajoute de chacun ce qui convient, et l'or est doublé.

89. *Autre (procédé).*

Invention de l'eau de soufre (2). Une poignée de chaux, et autant de soufre en poudre fine; placez-les dans un vase ayant du vinaigre fort ou de l'urine d'enfant impubère (3), chauffez par

---

(1) Minium ou sanguine.

(2) Ou de l'eau divine; le mot grec est le même.

(3) L'urine d'un enfant impubère était employée par les anciens dans beaucoup de recettes, comme on le voit dans Dioscoride, dans Pline, dans Celse, etc. Elle agissait vraisemblablement comme source d'ammoniaque,

en-dessous, jusqu'à ce que la liqueur surnageante paraisse comme du sang; décantez celle-ci proprement pour la séparer du dépôt et employez.

On prépare ainsi un polysulfure de calcium, susceptible d'attaquer l'or, du moins à sec, et de teindre les métaux par voie humide.

L'*eau de soufre* ou *eau divine* joue un très grand rôle chez les alchimistes grecs.

90. *Comment on dilue l'asèm.*

Ayant réduit l'asèm en feuilles et l'ayant enduit de mercure, appliqué fortement sur la feuille, on saupoudre de pyrite la feuille ainsi disposée, et on la place sur des charbons, pour la dessécher et jusqu'à ce que la couleur de la feuille paraisse changée, car le mercure s'évapore et la feuille s'attendrit; puis on incorpore dans le creuset 1 partie d'or (1), 2 parties d'argent (2); les ayant mêlées, jetez sur la rouille qui surnage de l'arsenic couleur d'or, de la pyrite, du sel ammoniac (3), de la chalcite (4), du bleu (5), et ayant broyé avec l'eau de soufre, grillez, puis répandez le mercure à la surface.

Les recettes suivantes sont des recettes de teinture en pourpre.

91. *Fixation de l'orcanette.*

Urine de brebis; ou arbouse, ou jusquiame pareillement....

---

résultant de la décomposition de l'urée. Mais nous ne voyons pas pourquoi toute urine humaine ne ferait pas le même effet; à moins qu'il n'y ait là une idée mystique. Plus tard, le mot d'*enfant* ayant disparu dans les recettes des copistes, celles-ci ont appliqué l'épithète à l'urine; et il n'est plus guère mention que d'urine non corrompue dans les textes alchimiques grecs.

(1) L'or est désigné ici par le signe du Soleil, comme chez les alchimistes : c'est le plus vieil exemple connu de cette notation.

(2) L'argent est désigné par le croissant lunaire, toujours comme chez les alchimistes.

(3) *Voir* la remarque de la page 35.

(4) Minerai pyriteux de cuivre.

(5) Sulfate de cuivre, ou émail bleu, ou azurite.

C'est un fragment de recette sans suite, recueilli sans doute par un copiste ignorant.

92. *Dilution (falsification) de l'orcanette.*
On dilue l'orcanette avec les pommes de pins (?), la partie intérieure des pêches, le pourpier, le suc des bettes, la lie de vin, l'urine de chameau et l'intérieur des citrons.

93. *Fixation de l'orcanette.*
Cotylédon (1) et alun mêlés à parties égales, broyez finement, jetez-y l'orcanette.

94. *Agents styptiques.*
Melanteria (2), couperose calcinée, alun, chalcitis, cinabre, chaux, écorce de grenade, gousse d'arbre épineux, urine avec aloès : ces choses servent en teinture.

95. *Préparation de la pourpre.*
Cassez en petits morceaux la pierre de Phrygie (3), faites bouillir et, ayant immergé la laine, abandonnez jusqu'à refroidissement; ensuite jetant dans le vase une mine (poids) d'algue (4), faites bouillir et jetez-y une mine d'algue, faites bouillir et jetez-y la laine, et, laissant refroidir, lavez dans l'eau de mer [la pierre de Phrygie est grillée avant d'être concassée (5)], jusqu'à coloration pourpre.

96. *Teinture de la pourpre.*
Mouillez la chaux avec de l'eau et laissez reposer pendant une nuit; ayant décanté, déposez la laine dans la liqueur pendant un jour; enlevez-la, séchez; ayant arrosé l'orcanette avec du vinaigre, faites bouillir et jetez-y la laine et elle sortira teinte en

---

(1) Plante, *voir* Dioscoride, *Mat. méd.*, IV, 90 et 91.

(2) Vitriol, produit par la décomposition de certains minerais à l'orifice des mines de cuivre (Diosc., *Mat. médicale*, V, 117).

(3) Pline, *H. N.*, XXXVI, 36. — Diosc., *Mat. méd.*, V, 140. Cette pierre était employée pour la teinture des étoffes. Il semble que ce fût une sorte d'alunite.

(4) Herbes et lichens marins fournissant l'orseille.

(5) Ceci s'accorde avec Pline. C'est d'ailleurs une parenthèse; la coloration en pourpre s'appliquant à la laine. Il y a avant deux mots inintelligibles, par suite de quelque transposition du copiste.

pourpre — (l'orcanette bouillie avec l'eau et le natron produit la couleur pourpre). —

Ensuite séchez la laine, et teignez-la comme il suit : Faites bouillir l'algue avec de l'eau, et, lorsqu'elle aura été épuisée, jetez dans l'eau une quantité imperceptible de couperose, afin de développer la pourpre, et alors plongez-y la laine, et elle se teindra : s'il y a trop de couperose, elle devient plus foncée.

Il y a là deux procédés distincts, l'un avec l'orcanette, l'autre avec l'orseille.

97. *Autre* (*procédé*).

Broyez des noix avec de l'orcanette de bonne qualité; cela fait, mettez-y du vinaigre fort, broyez de nouveau, ajoutez-y de l'écorce de grenadier; laissez trois jours; et après, plongez-y la laine et elle sera teinte à froid.

On dit qu'il y a un certain acanthe [1] qui fournit de la couleur pourpre; mouillé avec du natron de Bérénice, au lieu de noix, il produit le même effet.

98. *Autre* (*procédé*).

Nettoyez la laine avec l'herbe à foulon, et tenez à votre disposition de l'alun lamelleux; en broyant la partie intérieure de la noix de galle, jetez avec l'alun dans un pot, puis mettez la laine et laissez reposer quelques heures; enlevez-la et laissez-la sécher. Au préalable, suivez cette marche. Ayant broyé de la lie [2] et l'ayant mise dans un vase, versez de l'eau de mer, agitez et laissez déposer. Puis décantez l'eau claire dans un autre vase et tenez-la à votre disposition. Prenant de l'orcanette et la mettant dans un vase, mêlez avec l'eau de la lie, jusqu'à ce qu'elle s'épaississe convenablement et devienne comme sablonneuse. Alors mettez le produit dans le vase (réservé), délayant à la main avec l'eau précédente qui provient de l'orcanette. Ensuite, lorsqu'il sera devenu comme visqueux, mettez-le dans une petite marmite, ajoutez-y le reste de l'eau d'orcanette, et laissez jusqu'à ce qu'il ait tiédi; alors plongez-y la laine, laissez quelques heures et vous trouverez la pourpre solide.

---

(1) Plante non identifiée. (*Voir* Diosc., *Mat. méd.*, III, 17. — Pline, *H. N.*, XXII, 34.)

(2) La lie de vin agit ici par le bitartrate de potasse qu'elle contient.

99. *Autre (procédé).*

Prenant de l'orcanette, de la léontice (1), ôtez l'écorce, prenez-la pour la broyer dans un mortier, aussi fine que de l'antimoine; ajoutez-y de l'hydromel dilué avec de l'eau, broyez de nouveau, mettez le produit broyé dans un vase, et faites bouillir; quand vous verrez tiédir (la liqueur), plongez-y la laine, laissez séjourner. La laine doit être nettoyée avec l'herbe au foulon et épaissie (cardée et feutrée). Alors prenez-la, plongez-la dans l'eau de chaux (2), laissez imbiber; enlevez-la, lavez fortement avec du sel marin, séchez; plongez de nouveau dans l'orcanette et laissez séjourner.

100. *Autre (procédé).*

Prenez le suc des parties supérieures de l'orcanette et une noix de galle compacte [omphacite (3)] grillée dans la rôtissoire; l'ayant broyée avec addition d'un peu de couperose, mêlez au suc, faites bouillir, et donnez la teinture de pourpre.

101. *Substitution de couleur glauque* (4).

Au lieu de couleur glauque prenez la scorie de fer, écrasez-la avec soin jusqu'à réduction à l'apparence du smegma (5), et faites bouillir avec du vinaigre, jusqu'à ce qu'il durcisse; plongez la laine préalablement nettoyée avec l'herbe à foulon et épaissie (cardée et feutrée), et vous la trouverez teinte en pourpre; teignez ainsi avec les couleurs que vous avez.

Dioscoride, Extraits du livre sur la *Matière médicale.*

102. Arsenic. — 103. Sandaraque. — 104. Misy. — 105. Cadmie. — 106. Chrysocolle. — 107. Rubrique de Sinope. — 108. Alun. — 109. Natron. — 110. Cinabre. — 111. Mercure.

On se borne à rappeler ces titres pour mémoire, les articles ayant été tirés d'un Ouvrage connu et publié (*voir* p. 16).

---

(1) Plante. *Voir* Diosc., *Mat. méd.*, III, 100. — Pline, *H. N.*, XXV, 85.

(2) Est-ce la même chose que la dissolution de la chaux vive dans l'eau ?

(3) Diosc., *Mat. méd.*, I, 146.

(4) Bleu verdâtre. Cette recette est obscure et incomplète.

(5) Variété d'oxyde de cuivre produite par le vent du soufflet sur le cuivre fondu. Pline, *H. N.*, XXXIV, 36.

SECONDE PARTIE.

EXPLICATION DES RECETTES DU PAPYRUS DE LEIDE.

Ces textes étant connus, il s'agit maintenant de les rapprocher et d'en tirer certaines conséquences.

Les recettes relatives aux métaux sont les plus nombreuses et les plus intéressantes. Elles montrent tout d'abord la corrélation entre la profession de l'orfèvre, qui travaillait les métaux précieux, et celle de l'hiérogrammate ou scribe sacré, obligé de tracer sur les monuments de marbre ou de pierre, aussi bien que sur les livres en papyrus ou en parchemin, des caractères d'or ou d'argent : les recettes données pour dorer les bijoux dans le papyrus sont en effet les mêmes que pour écrire en lettres d'or. Nous commencerons par ce dernier ordre de recettes, dont les applications sont toutes spéciales, avant d'entrer dans le détail des préparations métalliques ; car elles forment en quelque sorte l'introduction aux procédés de teinture des métaux.

I. — *Recettes pour écrire en lettres d'or.*

L'art d'écrire en lettres d'or ou d'argent préoccupait beaucoup les artisans qui se servaient de notre papyrus ; il n'y a pas moins de quinze ou seize formules sur ce sujet, traité aussi à plusieurs reprises dans les manuscrits de nos bibliothèques ; Montfaucon et Fabricius ont déjà publié plusieurs recettes, tirées de ces derniers.

Rappelons rapidement celles du papyrus :

Feuilles d'or broyées avec de la gomme (53) et (78).

Ce procédé figure encore de nos jours dans le *Manuel Roret* (t. II, p. 136 ; 1832) [Triturer une feuille d'or avec du miel et de la gomme, jusqu'à pulvérisation, etc.]

Or amalgamé et gomme (34) et (71).

Amalgame d'or (54).

Dans une autre recette (70) et (45), on prépare d'abord un alliage d'or et de plomb, auquel on fait subir certaines préparations.

Dans les recettes précédentes, l'or forme le fond du principe colorant. Mais on employait aussi des succédanés pour écrire en couleur d'or sans or : par exemple, un mélange intime de soufre natif, d'alun et de rouille (72) et (73), délayés dans du vin;

Et encore : litharge couleur d'or (35);

Safran et bile de tortue (39);

Cuivre rendu semblable à l'or, par un enduit de cumin (47);

Fleur de carthame et bile de tortue ou de veau (63).

Les recettes suivantes reposent sur l'emploi de l'orpiment (arsenic des anciens); telles sont (50) et (58), avec addition de safran.

Dans une autre préparation plus compliquée (74), l'orpiment, la chélidoine, la bile de tortue et le safran sont associés suivant une recette composite.

L'orpiment apparaît ici comme matière employée pour sa couleur propre, et non comme colorant des métaux, emploi qu'il a pris plus tard.

On trouve encore une recette (62), pour écrire en lettres d'asèm (alliage d'argent et d'or) au moyen de la couperose, du soufre et du vinaigre, c'est-à-dire sans or ni argent;

Et une recette (79) pour écrire en lettres d'argent avec de la litharge délayée dans la fiente de colombe et du vinaigre.

Il existe aujourd'hui des recettes analogues dans le *Manuel Roret* (t. II, p. 140; 1832) : « Étain pulvérisé et gélatine, on forme un enduit, on polit au brunissoir; on ajoute une couche de vernis à l'huile ou à la

gomme laque, ce qui fournit une couleur blanche, ou dorée, sur bois, sur cuivre, fer, etc. »

Si j'ai donné quelques détails sur ces recettes pour écrire en lettres d'or et d'argent, c'est parce qu'elles caractérisent nettement les personnes à qui elles étaient destinées. Ce sont, je le répète, des formules précises de praticiens, intéressant spécialement le scribe qui transcrivait le papyrus actuel, et toute la classe, si importante en Égypte, des hiérogrammates; car il ne s'agissait pas seulement d'écrire et de dessiner sur papyrus, mais aussi sur marbre ou sur tout autre support. Certaines de ces recettes, par une transition singulière, sont devenues, comme je le dirai bientôt, des recettes de transmutation véritable.

II. — *Manipulation des métaux.*

1. Venons aux formules relatives à la manipulation des métaux. Elles portent la trace d'une préoccupation commune : celle d'un orfèvre, préparant des métaux et des alliages pour les objets de son commerce, et poursuivant un double but. D'une part, il cherchait à leur donner l'apparence de l'or et de l'argent, soit par une teinture superficielle, par la fabrication de mélanges ne renfermant ni or, ni argent, mais susceptibles de faire illusion à des gens inhabiles et même à des ouvriers exercés, comme il le dit expressément. D'autre part, il visait à augmenter le poids de l'or et de l'argent par l'introduction de métaux étrangers, sans en modifier l'aspect. Ce sont là toutes opérations auxquelles se livrent encore les orfèvres de nos jours; mais l'État leur a imposé l'emploi de marques spéciales, destinées à définir le titre réel des bijoux essayés dans les laboratoires officiels, et il a séparé avec soin le commerce du faux, c'est-à-dire les imitations, ainsi que celui du doublé, du commerce des métaux au-

thentiques. Malgré toutes ces précautions, le public est continuellement déçu, parce qu'il ne connaît pas et ne peut pas connaître suffisamment les marques et les moyens de contrôle.

2. Or ces lois et règlements, cette séparation rigoureuse entre l'industrie du faux, du doublé ou du plaqué, ou des imitations, et l'industrie du vrai or et du vrai argent, ces marques légales, ces moyens précis d'analyse dont nous disposons aujourd'hui n'existaient pas au temps des anciens. Le papyrus de Leide est consacré à développer les procédés par lesquels les orfèvres d'alors imitaient les métaux précieux et donnaient le change au public. La fabrication du doublé et celle des bijoux fourrés ne figurent cependant pas dans ces recettes, quoiqu'on en trouve des traces chez Pline [1]. Ces recettes sont ici d'ordre purement chimique, c'est-à-dire que l'intention de fraude est moins évidente. De là pourtant à l'idée qu'il était possible de rendre l'imitation si parfaite qu'elle devînt identique à la réalité, il n'y avait qu'un pas. C'est celui qui fut franchi par les alchimistes.

3. La transmutation étant d'autant plus aisée à concevoir dans les idées du temps que les métaux purs, doués de caractères définis, n'étaient pas distingués alors de leurs alliages : les uns et les autres portaient des noms spécifiques, regardés comme équivalents. Tel est le cas de l'airain (*æs*), alliage complexe et variable assimilé au cuivre pur, qui était souvent désigné par le même nom. Notre mot *bronze* reproduit la même complexité; mais ce n'est plus pour nous un métal défini. Le mot de *cuivre* lui-même s'applique souvent à des alliages jaunes ou blancs, dans la langue commune et dans celle des artisans. De même l'orichalque, qui est devenu après plusieurs va-

---

(1) *Hist. nat.*, XXXIII, 6, anneau de fer entouré d'or; lame d'or creuse remplie avec une matière légère; 52, lits plaqués d'or, etc.

riations notre laiton ([1]); le chrysocalque, notre *chrysocale* ou *similor*, etc. L'airain de Corinthe, alliage renfermant de l'or, du cuivre et de l'argent, n'était pas sans analogie avec le quatrième titre de l'or, usité aujourd'hui en bijouterie. L'alliage monétaire, employé pour les monnaies courantes, était aussi un métal propre, de même que notre billon d'aujourd'hui ; la planète Mars lui est même attribuée, au même titre que les autres planètes aux métaux simples, dans la vieille liste de Celse. Le *claudianos* et le *molybdochalque,* alliages de cuivre et de plomb mal connus, souvent cités par les alchimistes, ne sont pas sans analogie avec le clinquant et avec certains laitons ou bronzes artistiques, spécialement signalés dans divers passages de Zosime. Mais ils ont disparu au milieu des nombreux alliages que l'on sait former maintenant entre le cuivre, le zinc, le plomb, l'étain, l'antimoine et les autres métaux. Le *pseudargyre* de Strabon est un alliage qui n'a pas non plus laissé d'autre trace historique ; peut-être contenait-il du nickel. Le *stannum* de Pline était un alliage analogue au claudianos, renfermant parfois de l'argent, et dont le nom a fini par être identifié avec celui du plomb blanc, autre alliage variant depuis les composés de plomb et d'argent qui se produisent pendant le traitement des minerais de plomb, jusqu'à l'étain pur, qu'il a fini par signifier exclusivement.

Au point de vue de l'imitation ou de la reproduction de l'or et de l'argent, le plus important alliage était l'asèm, identifié souvent avec l'électrum, alliage d'or et d'argent qui se trouve dans la nature : mais le sens du mot *asèm* est plus compréhensif. Le papyrus X offre à cet égard beaucoup d'intérêt, en raison des formules multipliées d'asèm qu'il renferme. C'est sur la fabrication de l'asèm

---

([1]) Le nom même du laiton vient d'*electrum*, qui avait pris ce sens au moyen âge, d'après du Cange.

en effet que roule surtout l'imitation de l'or et de l'argent, d'après les recettes du papyrus : c'est aussi sa fabrication et celle du molybdochalque qui sont le point de départ des procédés de transmutation des alchimistes. Toute cette histoire tire un singulier jour des textes du papyrus qui précisent nettement ce qu'il était déjà permis d'induire à cet égard [1] : je les rapprocherai des textes des vieux alchimistes que j'ai spécialement étudiés.

4. Abordons donc de plus près la discussion du papyrus. Nous y trouvons d'abord des *recettes pour la teinture superficielle des métaux* [2]; telles que la dorure et l'argenture, destinées à donner l'illusion de l'or et de l'argent véritables et assimilées soit à l'écriture en lettres d'or et d'argent, soit à la teinture en pourpre, dont les recettes suivent. Tantôt on procédait par l'addition d'un liniment ou d'un vernis; tantôt au contraire on enlevait à la surface du bijou les métaux autres que l'or, par une cémentation qui en laissait subsister à l'état invisible et caché le noyau composé.

On y rencontre aussi des recettes destinées à accomplir une imitation plus profonde, par exemple, en alliant au métal véritable, or ou argent, une dose plus ou moins considérable de métaux moins précieux : c'était l'opération de la *diplosis,* qui se pratique encore de nos jours. Mais l'orfèvre égyptien croyait ou prétendait faire croire que le métal vrai était réellement multiplié, par une opération comparable à la fermentation; deux textes du papyrus [*masse inépuisable,* recettes (7) et (60), etc.] le montrent clairement. C'est là d'ailleurs la notion même des premiers alchimistes, clairement exposée dans Enée de Gaza [3].

---

(1) *Origines de l'Alchimie.* Les métaux chez les Égyptiens, p. 211 et suivantes.

(2) *Ibid.,* p. 238.

(3) *Ibid.,* p. 75.

Enfin la falsification est parfois complète, l'alliage ne renfermant pas trace d'or ou d'argent initial. C'est ainsi que les alchimistes espéraient réaliser une transmutation complète.

Dans ces diverses opérations, le mercure joue un rôle essentiel, rôle qui a persisté jusqu'à nos jours, où il a été remplacé pour la dorure par des procédés électriques. L'arsenic, le soufre et leurs composés apparaissent aussi comme agents tinctoriaux : ce qui complète l'assimilation des recettes du papyrus avec celles des alchimistes.

Les divers procédés employés dans le papyrus pour *reconnaître la pureté des métaux* (docimasie, 43, 44, 64, 32) ; pour les affiner et les purifier (15, or), (26, argent), (2, 3, 4, étain), (21, 22, asèm) ; pour les décaper (46, 48, 65, 66, 20, 20 *bis*), sont rappelés ici seulement pour mémoire.

En ce qui touche la *soudure des métaux*, il n'y a que deux recettes relatives à la soudure d'or (chrysocolle). Observons que ce nom a plusieurs sens très différents chez les anciens : il signifie tantôt la malachite ([1]), tantôt un alliage de l'or avec l'argent ([2]) ou avec le plomb, parfois avec le cuivre; ces divers corps étant d'ailleurs mis en œuvre simultanément. Enfin on le trouve appliqué dans Olympiodore à l'opération même par laquelle on réunissait en une masse unique les parcelles ou paillettes métalliques. C'est le dernier alliage qui est désigné sous ce nom dans notre papyrus, (31) et (33).

5. Venons aux procédés pour dorer, argenter, teindre et colorer les métaux superficiellement. Deux formules de décapage rappelées plus haut (19, 20, 20 *bis*) ont déjà cette destination ; dans un but de tromperie, ce semble, en modifiant l'apparence de la monnaie. La recette (25) tend

---

([1]) Dioscoride, *Mat. méd.*, V. 104.
([2]) Pline, *Hist. Nat.*, XXXIII, 29.

vers le même but : c'est à peu près celle du cément royal, au moyen duquel on séparait l'or de l'argent et des autres métaux (p. 11). Employée comme ci-dessus, elle a pour effet de faire apparaître l'or pur à la surface de l'objet d'or, le centre demeurant allié avec les autres métaux. C'est donc un procédé de fraude. Mais on pouvait aussi s'en servir pour lustrer l'or.

Aujourd'hui encore les orfèvres emploient diverses recettes analogues pour donner à l'or une belle teinte :

Or mat, salpêtre, alun, sel;
Or fin, avec addition d'acide arsénieux;
Or rouge, par addition d'un sel de cuivre;
Or jaune, par addition de salpêtre, de sel ammoniac.

Pour lustrer et polir (*Manuel Roret*, t. II, p. 188; 1832). Tartre brut, 2 onces; soufre en poudre, 2 onces; sel marin, 4 onces; faites bouillir dans parties égales d'eau et d'urine; trempez-y l'or ou l'ouvrage doré.

Le soufre et l'urine se retrouvent ici.

6. Voici maintenant des procédés de dorure véritable. L'un d'eux (38) est remarquable, parce qu'il procède sans mercure, au moyen d'un alliage de plomb : il représente peut-être une pratique antérieure à la connaissance de ce métal, dont il n'est pas question jusqu'au ve siècle avant notre ère.

En tout cas, c'est toujours un procédé pour tromper l'acheteur, comme le texte le dit expressément.

Un autre procédé (57) est destiné à dorer l'argent, par application avec des feuilles d'or et du mercure. L'objet, dit l'auteur, peut subir l'épreuve de l'or régulier.

7. D'autres recettes donnent seulement l'apparence de l'or : on la communique au cuivre par l'emploi du cumin par exemple (28); avec des variantes (47) et (77).

Une autre recette est destinée à dorer sans or un vase d'argent ou de cuivre, au moyen du natron jaune, sub-

stance mal connue (49) : c'était peut-être un sulfure, capable de teindre superficiellement les métaux.

Une recette pour dorer l'argent (51) repose sur l'emploi de la sandaraque (c'est-à-dire du réalgar), du cinabre et du misy (sulfate de cuivre et de fer basique). Elle constate ainsi l'apparition des composés arsénicaux pour teindre en or. Mais ces composés semblent employés ici seulement par application, sans intervention de réactions chimiques, telles que celles qui font au contraire la base des méthodes de transmutation par l'arsenic chez les alchimistes.

Une apparence de dorure superficielle (69) et (76) repose sur l'emploi du misy grillé, de l'alun et de la chélidoine, avec addition d'urine.

Ces procédés de teinture superficielle sont devenus un procédé de transmutation dans le Pseudo-Démocrite (*Physica et Mystica*).

Rendez le cinabre ([1]) blanc au moyen de l'huile, ou du vinaigre, ou du miel, ou de la saumure, ou de l'alun; puis jaune, au moyen du misy, ou du sory, ou de la couperose, ou du soufre apyre, ou comme vous voudrez. Jetez le mélange sur de l'argent et vous obtiendrez de l'or, si vous avez teint en or; si c'est du cuivre, vous aurez de l'électrum : car la nature jouit de la nature.

Cette recette est reproduite avec plus de détails un peu plus loin, dans le même auteur.

Ailleurs le Pseudo-Démocrite donne un procédé fondé sur l'emploi du safran et de la chélidoine pour colorer la surface de l'argent ou du cuivre et la teindre en or : ce qui est conforme aux recettes pour écrire en lettres d'or exposées plus haut.

La chélidoine apparaît aussi associée à l'orpiment dans l'une des recettes du papyrus pour écrire en lettres d'or sur papier, sur parchemin, ou sur marbre (74).

([1]) Ce mot semble signifier ici le minium; sens que l'on trouve dans Dioscoride.

A la suite figure un procédé de dorure par vernissage, fondé sur l'emploi simultané des conposés arsénicaux, de la bile et du mercure (75).

Ce procédé rappelle à certains égards le vernis suivant, pour donner une couleur d'or à un métal quelconque (*Manuel Roret,* t. II, p. 192; 1832) :

Sangdragon, soufre et eau, faire bouillir, filtrer; on met cette eau dans un matras avec le métal qu'on veut colorer. On bouche, on fait bouillir, on distille. Le résidu est une couleur jaune qui teint les métaux en couleur d'or. On peut encore opérer avec parties égales d'aloès, de salpêtre et de sulfate de cuivre.

8. Les procédés suivants sont des procédés d'argenture, tous fondés sur une coloration apparente, opérée sans argent. Ainsi (42), sous le nom d'*enduit de cuivre,* on enseigne à blanchir le cuivre en le frottant avec du mercure : c'est encore aujourd'hui un procédé pour donner à la monnaie de cuivre l'apparence de l'argent et duper les gens inattentifs.

De même un amalgame d'étain, destiné à blanchir le cuivre (27).

De même le procédé pour colorer en argent (81).

La teinture en couleur d'asèm (80) et (67), intermédiaire entre l'or et l'argent, est répétée deux fois.

Citons encore une recette pour blanchir le cuivre par l'arsenic (23).

9. Au lieu de teindre la surface des métaux, pour leur donner l'apparence de l'or ou de l'argent, les orfèvres égyptiens apprirent de bonne heure à les teindre à fond, c'est-à-dire en les modifiant dans toute leur masse. Les procédés employés par eux consistaient à préparer des alliages d'or et d'argent, conservant l'apparence du métal : c'est ce qu'ils appelaient la *diplosis,* l'art de doubler le poids de l'or et de l'argent; expression qui a passé aux alchimistes, en même temps que la prétention d'obtenir

ainsi des métaux non simplement mélangés, mais transformés à fond. En effet, ce mot impliquait tantôt la simple augmentation de poids du métal précieux, additionné d'un métal de moindre valeur qui n'en changeait pas l'apparence, (16) et (17), (56), (87) et (88); tantôt la fabrication de toutes pièces de l'or et de l'argent, par la transmutation de nature du métal surajouté, tous les métaux étant au fond identiques, conformément aux théories platoniciennes sur la matière première. L'agent même de la transformation est une portion de l'alliage antérieur, jouant le rôle de ferment.

Toutes ces préparations sont aussi claires et positives, sauf l'incertitude sur le sens de quelques mots, que nos recettes actuelles. Il n'en est que plus surprenant de voir naître, au milieu de procédés techniques si précis, la chimère d'une transmutation véritable; elle est corrélative d'ailleurs avec l'intention de falsifier les métaux. Le faussaire, à force de tromper le public, finissait par croire à la réalité de son œuvre; il y croyait aussi bien que la dupe qu'il s'était d'abord proposé de faire. En effet, la parenté de ces recettes avec celles des alchimistes peut être aujourd'hui complètement établie.

J'ai déjà signalé l'identité de quelques recettes de dorure du papyrus avec les recettes de transmutation du Pseudo-Démocrite; je poursuivrai cette démonstration à l'heure en parlant de l'asèm. Elle est frappante pour tout la *diplosis* de Moïse ([1]), recette aussi brève, aussi claire que celle des papyrus de Leide et tirée probablement des mêmes sources, du moins si l'on en juge par le rôle de Moïse dans ces mêmes papyrus.

Le procédé de Moïse, exposé en quelques lignes, est celui-ci :

([1]) *Manuscrit de Saint-Marc,* f. 185, recto.

Prendre du cuivre, de l'arsenic (orpiment), du soufre et du plomb [1]; on broie le mélange avec de l'huile de raifort; on le grille sur des charbons jusqu'à désulfuration; on retire; on prend de ce cuivre brûlé 1 partie et 3 parties d'or; on met dans un creuset; on chauffe; et vous trouverez le tout changé en or, avec le secours de Dieu.

C'est un alliage d'or à bas titre, analogue à ceux signalés plus haut.

Les soudures d'argent des orfèvres sont encore exécutées au moyen des composés arsénicaux. (*Manuel Roret,* t. II, p. 186; 1832.)

3 parties d'argent, 1 partie d'airain : fondez; jetez-y un peu d'orpiment en poudre.

Autre : argent fin, 1 once; airain mince, 1 once; arsenic, 1 once. On fond d'abord l'argent et l'airain et l'on y ajoute l'arsenic.

Autre : argent, 4 onces; airain, 3 onces; arsenic, 2 gros.

Autre : argent, 2 onces; clinquant, 1 once; arsenic, 4 gros; couler de suite; bonne soudure.

On remarquera que l'énoncé même de ces formules de nos jours affecte une forme analogue à celui des formules du papyrus. C'est d'ailleurs par une recette analogue que l'on prépare aujourd'hui le *tombac blanc* ou cuivre blanc. En tout cas, le cuivre est teint ici au moyen de l'arsenic comme chez les alchimistes, le tout dans une intention avouée de falsification.

La formule d'Eugenius, qui suit dans le manuscrit de Venise, est un peu plus complexe que celle de Moïse.

Elle repose aussi sur l'emploi du cuivre brûlé, mêlé à l'or et fondu, auquel on ajoute de l'orpiment : ce composé traité par le vinaigre est exposé au soleil pendant deux jours, puis on le dessèche; on l'ajoute à l'argent, ce qui le rend pareil à l'électrum; le tout, ajouté à l'or par parties égales, consomme l'opération.

C'est toujours le même genre d'alliages, que l'auteur prétend identifier finalement avec l'or pur.

---

(1) Ou du soufre natif; d'après le symbole du manuscrit.

III. — *Fabrication de l'asèm.*

1. Le nœud de la question est dans la fabrication de l'asèm.

L'asèm (1) des Égyptiens désignait à l'origine l'électrum, alliage d'or et d'argent qui se trouve dans la nature et qui se produit aisément dans les traitements des minerais. Il était regardé comme un métal distinct, comparable à l'or et à l'argent ; il est figuré à côté d'eux sur les monuments égyptiens. Il a été placé de même sous le patronage d'une divinité planétaire, Jupiter, qui, plus tard, fut attribuée à l'étain, vers le ve ou vi^e siècle de notre ère, lorsque l'électrum disparut de la liste des métaux. Cependant ce métal prétendu variait notablement dans ses propriétés, suivant les doses relatives d'or et d'argent : mais alors la chose ne paraissait pas plus surprenante que la variation des propriétés de l'airain, nom qui comprenait à la fois et notre cuivre rouge, et les bronzes et les laitons d'aujourd'hui. Ce n'est pas tout : l'asèm jouissait d'une faculté étrange : suivant les traitements subis, il pouvait fournir de l'or pur, ou de l'argent pur, c'est-à-dire être changé en apparence en ces deux autres métaux. Enfin et réciproquement on pouvait le fabriquer artificiellement, en alliant l'or et l'argent entre eux, voire même avec association d'autres métaux, tels que le cuivre, l'étain, le zinc, le plomb, l'arsenic, le mercure, qui en faisaient varier la couleur et les diverses propriétés. C'était donc à la fois un métal naturel et un métal factice. Il établissait la transition de l'or et de l'argent entre eux et avec les autres métaux et semblait fournir la preuve de la transmutation réciproque de toutes ces substances, métaux simples et alliages. On savait d'ailleurs en retirer dans un grand nombre de cas l'or et l'argent, au moins par une analyse

---

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 215.

qualitative, et l'on y réussissait même dans des circonstances, telles que le traitement du plomb argentifère, où il ne semblait pas qu'on eût introduit l'argent à l'avance dans les mélanges.

2. Tels sont les faits et les apparences qui servaient de bases aux pratiques, aux conceptions et aux croyances des orfèvres des papyrus de Leide, comme à celles des alchimistes gréco-égyptiens de nos manuscrits. On voit par là que, étant donné l'état des connaissances d'alors, ces conceptions et ces croyances n'avaient pas le caractère chimérique qu'elles ont pris pour nous, maintenant que les métaux simples sont définitivement distingués, les uns par rapport aux autres comme par rapport à leurs alliages. La seule chose surprenante, c'est la question de fait : je veux dire que les praticiens aient cru si longtemps à la réalité d'une transmutation complète, alors qu'ils fabriquaient uniquement des alliages ayant l'apparence de l'or et de l'argent, alliages dont nous possédons maintenant, grâce au papyrus de Leide, les formules précises. Or ces formules sont les mêmes que celles des manuscrits alchimiques. En fait, c'étaient là des instruments de fraude et d'illusion vis-à-vis du public ignorant. Mais comment les gens du métier ont-ils pu croire si longtemps qu'ils pouvaient réellement, par des pratiques d'artisan ou par des formules magiques, réussir à changer ces apparences en réalité? Il y a là un état intellectuel qui nous confond. Quoi qu'il en soit, il est intéressant de pousser la connaissance des faits jusqu'à son dernier degré, et c'est ce que je vais essayer de faire.

3. Le nombre des recettes relatives à l'asèm s'élève à 28 ou 30 : c'est plus du quart du nombre total des articles du papyrus. Elles comprennent des procédés pour la fabrique de toutes pièces ; des procédés pour faire l'asèm noir, correspondant à ce que nous appelons l'argent oxydé ; des procédés pour teindre en asèm ; pour faire des lettres de

cette couleur; pour essayer l'asèm; enfin des procédés pour doubler et multiplier la dose de l'asèm, pour le diluer, etc. : ce qui répond à la *diplosis* de l'or, signalée plus haut.

4. Entrons dans quelques détails, en commençant par les procédés de fabrication, qui mettent en pleine évidence le caractère réel de l'asèm. On trouve désignés sous ce nom :

1° Un alliage d'étain et d'argent (3).

C'est un procédé de *diplosis* de l'argent.

2° Un amalgame d'étain, (5) et (86).

Ici il s'agit uniquement de simuler l'argent.

Dans une autre recette (37), l'étain affiné est simplement additionné d'un peu de mercure : ce qui montre que la dose de ce dernier variait.

3° L'étain affiné a été parfois identifié à l'asèm, comme le montre la recette suivante, tirée du manuscrit de Saint-Marc (fol. 106, recto) :

> Prenez de l'étain affiné, fondez-le et, après cinq fusions, jetez du bitume à sa surface dans le creuset; et chaque fois que vous le refondrez, coulez-le dans du sel ordinaire, jusqu'à ce qu'il devienne un asèm parfait et abondant.

C'est la formule (3) du papyrus, dans lequel elle précède la fabrication d'un alliage d'étain et d'argent. En tout cas, elle montre la similitude parfaite des recettes du papyrus et de celles du manuscrit de Saint-Marc.

4° Le nom de l'asèm paraît avoir été aussi appliqué à un alliage de plomb et d'argent, obtenu dans la fusion des minerais de plomb; ainsi que l'établit le texte suivant [1], tiré du manuscrit de Saint-Marc (fol. 106, recto) :

> Prenez du plomb fusible, tiré des minerais lavés. Le plomb fusible est très compact. On le fond à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il devienne asèm. Après avoir obtenu l'asèm, si vous voulez

[1] Le titre est : Sur la fabrication de l'asèm, tandis que le signe employé dans le courant du texte est celui de l'argent.

le purifier, jetez dans le creuset du verre de Cléopâtre et vous aurez de l'asèm pur; car le plomb fusible fournit beaucoup d'asèm. Chauffez le creuset au milieu de la flamme et non avec un feu faible.

Et un peu plus bas :

On tire l'asèm du plomb purifié, comme il est écrit sur la stèle d'en haut [1]. Il faut savoir que cent livres de plomb ordinaire fournissent dix livres d'asèm.

Dans les autres recettes, le cuivre intervient toujours; on rapprochait par là l'apparence et les propriétés de l'alliage de celles de l'or. L'asèm formait, dès lors, aussi bien que l'électrum naturel, la transition entre l'or et l'argent. Toutefois, dans aucune des recettes, sauf la dernière (90), l'or n'est ajouté, ce qui montre bien l'intention d'imitation, ou plutôt de fraude.

5° Un alliage d'étain et de cuivre, sorte de bronze où l'étain dominait (30), ou bien était pris à parties égales (29) et (14).

6° Un alliage analogue, avec addition d'asèm antérieure (8) et (40).

L'intention de fraude est ici très explicitement avouée.

Dans cette formule, il n'est pas question des fondants et des tours de main pour affiner l'alliage, mais ils sont décrits en détail dans une autre recette (19), par laquelle on augmente la proportion de cuivre dans l'asèm déjà préparé : ce qui devait rapprocher le bronze obtenu de la couleur de l'or. De même (83) dans une recette où l'on décrit les précautions pour éviter l'oxydation.

7° Un alliage d'argent, d'étain et de cuivre (41).

Une recette analogue, un peu plus détaillée et avec moitié moins d'étain, se termine par ces mots : Employez-le comme de l'asèm, préférable au véritable (59).

---

[1] Il s'agit évidemment de la recette précédente, inscrite probablement dans le temple sur une stèle ou colonne.

8° Un amalgame de cuivre et d'étain (9) et (29).

9° Un amalgame de cuivre, d'étain et d'asèm (13) et (18).

C'est une variante de la formule précédente.

Ces recettes paraissent se rapporter à ces prescriptions fondamentales du Pseudo-Démocrite : « Fixe le mercure avec le corps (ou métal) de la magnésie. » La magnésie était, à proprement parler, tantôt la pierre d'aimant avec addition de divers métaux et oxydes métalliques, tantôt un minerai de plomb.

10° Un alliage de plomb, de cuivre, de zinc et d'étain (11); avec ces mots à la fin : on s'en sert comme de l'asèm naturel.

On voit paraître ici l'idée d'imiter par l'art le métal naturel, par analogie avec la reproduction artificielle des pierres précieuses.

11° Un alliage de plomb, de cuivre et d'asèm (84), désigné sous le nom d'*asèm égyptien, d'après la recette de Phiménas le Saïte,* personnage qui est le même que le Pamménès des alchimistes. En effet, il est expressément cité par le Pseudo-Démocrite, comme artiste en Chrysopée, au début d'une série de recettes pour la fabrication de l'asèm.

Cet ordre d'alliages rappelle le *métal anglais* de nos jours, formé de 80 parties de cuivre, 4,3 de plomb, 10,1 d'étain, 5,6 de zinc.

De même l'*alliage indien :* 16 parties de cuivre, 4 parties de plomb, 2 parties d'étain, 16 parties de zinc;

Ou bien le *métal du prince Robert ;*

Les alliages de cuivre et de zinc (100 cuivre, 8 à 14 zinc);

Les alliages de cuivre (100 parties), zinc et étain (de 3 à 7 parties de chacun);

L'*argentan*, le *packfong*, le *maillechort;* alliages de cuivre (de 3 à 5 parties) avec le zinc et le nickel (parties égales, formant la moitié ou les deux tiers du poids du cuivre), additionnés d'un peu de plomb ;

Et un grand nombre d'alliages complexes et du même ordre, cuivres, bronzes et laitons blancs et jaunes encore usités dans l'industrie : la variété en est infinie.

12° Un alliage d'asèm et d'orichalque (laiton) arsénical, décrit à la suite du précédent (85).

Cette recette compliquée, où l'arsenic intervient, rappelle tout à fait celle des alchimistes. On lit, par exemple, dans le Pseudo-Démocrite (*Physica et Mystica*) :

Fabrication de l'or jaune. — Prenez du claudianos [1], rendez-le brillant et traitez-le suivant l'usage, jusqu'à ce qu'il devienne jaune. Jaunissons donc : je ne dis pas avec la pierre, mais avec sa portion utile. Vous jaunirez avec l'alun décomposé [2], avec le soufre, ou l'arsenic (sulfuré), ou la sandaraque (réalgar), ou le titanos (calcaire), ou à votre idée : si vous y ajoutez de l'argent, vous aurez de l'or; si vous mettez de l'or, vous aurez du corail d'or [3]; car la nature victorieuse domine la nature.

Le procédé semble le même; mais il est moins clair chez l'alchimiste et il est devenu une méthode de transmutation. Une recette analogue se retrouve un peu plus loin dans le même auteur.

Voici encore un résumé de la recette d'Olympiodore, auteur alchimiste du ve siècle, qui est très claire.

Première teinture teignant le cuivre en blanc. — L'arsenic est une espèce de soufre qui se volatilise au feu. Prenez de l'arsenic doré, 14 onces; porphyrisez, faites tremper dans du vinaigre deux ou trois jours et faites sécher à l'air, mêlez avec 5 onces de sel de Cappadoce [4]; l'emploi de ce sel a été proposé par Afri-

---

(1) Alliage de plomb et d'étain avec le zinc et le cuivre.

(2) Dans le langage des alchimistes grecs, ce mot s'applique non seulement à notre alun plus ou moins pur, mais à l'acide arsénieux, provenant du grillage des sulfures : cette traduction est donnée dans les textes d'une façon très explicite.

(3) Quintessence de l'or. Ce mot est parfois synonyme de *coquille d'or*, dénomination conservée dans le langage des orfèvres par le mot *or en coquilles*, c'est-à-dire or en poudre, dont le sens actuel n'est peut-être pas le même que celui des anciens.

(4) Sel gemme.

canus. On place au-dessus du vaisseau qui contient le mélange une fiole ou vase de verre et au-dessus une autre fiole, assujettie de tous côtés, pour que l'arsenic brûlé ne se dissipe pas (1). Faites brûler à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc : on obtient ainsi de l'alun blanc et compact (2). Ensuite on fait fondre du cuivre avec de la cendre de chêne de Nicée (3), puis vous prenez de la fleur de natron (4), vous en jetez au fond du creuset 2 ou 3 parties pour ramollir. Ensuite vous jetez la poudre sèche (arsenic) avec une cuiller de fer, 1 once pour 2 onces de cuivre; puis vous ajoutez dans le creuset un peu d'argent pour rendre la teinture uniforme; vous projetez encore un peu de sel; vous aurez ainsi un très bel asèm.

On voit que les recettes des premiers alchimistes ne sont nullement chimériques, mais pareilles à celles du papyrus et même aux recettes des orfèvres et métallurgistes de nos jours.

5. Venons aux procédés de *diplosis* proprement dite, destinés à augmenter le poids de l'asèm, envisagé comme un métal défini, procédés analogues aux *diplosis* de l'or et de l'argent décrites plus haut et donnant des alliages plus ou moins riches en cuivre, (6) et (10), (90).

Dans le dernier procédé, il semble qu'il s'agisse d'accroître le poids de l'asèm et d'en modifier la couleur. On le ramollit par amalgamation, afin d'y pouvoir incorporer de l'or, de l'argent, du soufre, de l'arsenic et du cuivre. Les derniers métaux sont tirés de leurs sulfures, dissous ou désagrégés par le polysulfure de calcium, qui forme l'eau de soufre : le tout, avec le concours des grillages et d'une nouvelle amalgamation finale. C'est là tout à fait un procédé d'alchimiste transmutateur.

6. Une mention spéciale est due à la substance appelée ὕδωρ θεῖον : ce qui veut dire *eau de soufre*, ou *eau divine*,

(1) Cette description répond à celle de l'aludel.

(2) Ce nom s'appliquait donc à l'acide arsénieux.

(3) Flux blanc.

(4) Fondant.

substance qui a un rôle énorme chez les alchimistes, lesquels jouent continuellement sur le double sens de ce mot. Cette liqueur est désignée dans le lexique alchimique sous le nom de *bile de serpent*, dénomination qui est attribuée à Pétésis, seul auteur cité dans ce lexique et qui figure aussi dans Dioscoride, ainsi que Phiménas ou Pamménès, cité à la fois dans le papyrus et dans le Pseudo-Démocrite. Ces noms représentent deux personnages réels, deux de ces prophètes ou prêtres chimistes qui ont fondé notre science.

L'eau de soufre apparaît pour la première fois dans le papyrus X (89). La recette est très claire : elle désigne la préparation d'un polysulfure de calcium. Dans la recette consécutive (90), qui est fort compliquée, on met en œuvre la liqueur ci-dessus.

Cette liqueur préparée avec du soufre natif se retrouve dans divers passages des alchimistes, par exemple dans le petit résumé de Zosime intitulé : *écrit authentique*. Rappelons ici que les descriptions de Zosime se rapportent en divers endroits à des liqueurs chargées d'acide sulfhydrique [1].

Une semblable eau de soufre possède une activité remarquable, surtout vis-à-vis des métaux, activité qui a dû frapper vivement ses inventeurs. Non seulement elle donne des précipités ou produits colorés en noir, jaune, rouge, etc., avec les sels et oxydes métalliques : mais les polysulfures alcalins exercent une action dissolvante sur la plupart des sulfures métalliques; ils colorent directement la surface des métaux de teintes spéciales; enfin ils peuvent même, par voie sèche à la vérité, dissoudre l'or.

7. Dans ces procédés de *diplosis* et dans la plupart des fabrications d'asèm, l'auteur ajoute toujours au mélange

---

[1] *Sur la même eau divine ;* on y lit le passage suivant : découvrant l'alambic, tu te boucheras le nez à cause de l'odeur, etc.

une certaine dose d'asèm préexistant, pour faciliter l'opération. Il y a là une idée analogue à celle d'un ferment et qui est exposée d'une façon plus explicite dans deux articles spéciaux (7) et (60).

8. Quelques mots maintenant sur l'asèm noir, préparation analogue à notre argent oxydé (36). C'est un alliage noirci par des sulfures métalliques. Pline dit de même (*Hist. nat.*, XXXIII, 46) :

L'Égypte colore l'argent pour voir dans les vases son Anubis; elle peint l'argent, au lieu de le ciseler. Cette matière a passé de là aux statues triomphales; et, chose étrange, elle augmente de prix en voilant son éclat. Voici comment on opère. On mêle avec un tiers d'argent deux parties de cuivre de Chypre très fin, nommé coronaire, et autant de soufre vif que d'argent. On combine le tout par fusion, dans un vase de terre luté avec de l'argile.... On noircit aussi avec un jaune d'œuf durci; mais cette dernière teinte est enlevée par l'emploi de la craie et du vinaigre.

Ainsi Pline opère avec de l'argent pur, tandis que le papyrus met en œuvre un alliage plombifère.

IV. — *Recettes du Pseudo-Démocrite.*

1. Pour achever de caractériser ces colorations de métaux en or et en argent, ainsi que toute l'industrie des orfèvres et métallurgistes égyptiens qui a donné naissance à l'Alchimie, il semble utile de donner les recettes des premiers alchimistes eux-mêmes. J'en ai déjà reproduit quelques-unes (p. 49, 52, 55, 56, 58, 59). Les plus vieilles de ces recettes sont exposées dans le Traité du Pseudo-Démocrite intitulé *Physica et Mystica;* je les ai étudiées et j'ai réussi à en tirer un sens positif, à peu près aussi clair que pour les procédés décrits par Pline ou Dioscoride. Or leur comparaison fournit les résultats les plus dignes d'intérêt.

2. Après un fragment technique sur la teinture en

pourpre et un récit d'évocation, ce Traité poursuit par deux Chapitres, l'un sur la Chrysopée ou art de faire de l'or; l'autre sur la fabrication de l'asèm, assimilée à l'art de faire de l'argent. Ces deux Chapitres sont en réalité des collections de recettes ayant le même caractère pratique, c'est-à-dire relatives tant à la préparation de métaux teints superficiellement qu'à celle d'alliages d'or et d'argent; recettes comparables de tous points à celles du papyrus de Leide, à cela près que chacune d'elles se termine par les refrains mystiques : La nature triomphe de la nature; la nature jouit de la nature; la nature domine la nature, etc. : cependant il n'y a ni magie, ni mystère dans le corps même des recettes. Donnons-en le résumé en quelques lignes.

3. *Art de faire de l'or.* — *Première recette.* — On éteint le mercure en l'alliant avec un autre métal; ou bien en l'unissant au soufre, ou au sulfure d'arsenic; ou bien en l'associant avec certaines matières terreuses. On étend cette pâte sur du cuivre pour le blanchir. En ajoutant de l'électrum ou de l'or en poudre, on obtient un métal coloré en or. Dans une variante, on blanchit le cuivre au moyen des composés arsénicaux, ou du cinabre décomposé. Il s'agit donc, en somme, d'un procédé d'argenture apparente du cuivre, précédant une dorure superficielle.

Deuxième recette. — On traite le sulfure d'argent naturel par la litharge de plomb ou l'antimoine, de façon à obtenir un alliage; et l'on colore en jaune par une matière non définie.

Troisième recette. — On grille la pyrite cuivreuse, on la fait digérer avec des solutions de sel marin, et l'on prépare un alliage avec de l'argent ou de l'or.

Le claudianos (alliage de cuivre, d'étain et de plomb avec le zinc) est jauni par le soufre, ou l'arsenic, puis allié à l'argent ou à l'or.

Quatrième recette. — Le cinabre, décomposé par divers

traitements, teint l'argent en or, le cuivre en électrum.

Cinquième recette. — On prépare un vernis jaune d'or avec la cadmie, ou la bile de veau, ou la térébenthine, ou l'huile de ricin, ou le jaune d'œuf.

Sixième recette. — On teint l'argent en or, par une sulfuration superficielle obtenue au moyen de certaines pyrites, ou de l'antimoime oxydé, joints à l'eau de soufre (polysulfure) et au soufre même.

Septième recette. — On prépare d'abord un alliage de cuivre et de plomb (molybdochalque) et on le jaunit, de façon à obtenir un métal couleur d'or.

Huitième recette. — On teint le cuivre et l'argent à la surface en jaune, au moyen de la couperose verte altérée. Puis vient une recette d'affinage de l'or, rappelant le cément royal.

Neuvième recette. — Même recette appliquée à la cémentation superficielle, qui donne aux parties extérieures du métal les caractères de l'or.

Vient après une petite déclamation de l'auteur sur les phénomènes chimiques et sur la nature de sa science; puis trois recettes de vernis pour teindre en or par digestion avec certains mélanges de substances végétales, safran, chélidoine, carthame, etc., recettes qui rappellent le procédé tiré du *Manuel Roret*, que j'ai exposé plus haut (p. 50). L'auteur dit finalement : cette matière de la Chrysopée accomplie par des opérations naturelles est celle de Pamménès, que celui-ci enseignait aux prêtres en Égypte.

4. Il expose ensuite la *fabrication de l'asèm,* ou Argyropée (c'est-à-dire art de faire de l'argent).

Première recette. — On blanchit le cuivre par les composés volatils de l'arsenic; cette action opérée par sublimation étant assimilée à celle du mercure [1].

---

[1] De là, l'idée des deux mercures, l'un tiré du cinabre, l'autre de l'arsenic, qui se trouve souvent chez les alchimistes.

Deuxième recette. — Le mercure sublimé est éteint avec de l'étain, du soufre et divers autres ingrédients; et l'on s'en sert pour blanchir les métaux.

Troisième recette. — Analogue à la précédente et appliquée à un alliage de cuivre, d'orichalque et d'étain.

Quatrième recette. — Sulfure d'arsenic et soufre employés pour blanchir et modifier ces métaux.

Cinquième recette. — Préparation d'un alliage blanc à base de plomb.

Sixième recette. — C'est un simple vernis superficiel pour donner au cuivre, au plomb, au fer, l'apparence de l'argent; ce vernis étant fixé par décoction et enduits sans l'action du feu (*voir* p. 42).

Septième recette. — Elle représente une teinture par amalgamation, et la 8e *recette* un simple vernis.

5. On voit que toutes ces recettes du Pseudo-Démocrite et d'Olympiodore, aussi bien que celles du papyrus de Leide, sont réelles, positives, sans mélange de chimère. Plus tard sont venus les philosophes et les commentateurs, étrangers à la pratique et animés d'espérances mystiques, qui ont jeté une grande confusion dans la question. Mais le point de départ est beaucoup plus clair, comme le montrent les textes que je veux analyser.

J'ai cru utile de développer cette étude de l'asèm, parce qu'elle est nouvelle et parce qu'elle jette beaucoup de lumière sur les idées des Égyptiens du IIIe siècle de notre ère, relativement à la constitution des métaux. On voit en effet qu'il n'existe pas moins de douze alliages distincts, désignés sous ce même nom d'asèm, alliages renfermant de l'or, de l'argent, du cuivre, de l'étain, du plomb, du zinc, de l'arsenic. Leur caractéristique commune était de former la transition entre l'or et l'argent, dans la fabrication des objets d'orfèvrerie. Rien n'était plus propice qu'une semblable confusion pour donner des facilités à la fraude: aussi a-t-elle dû être entretenue soigneusement par les

opérateurs. Mais, par un retour facile à concevoir, elle a passé des produits traités dans les opérations jusqu'à l'esprit des opérateurs eux-mêmes. Les théories des écoles philosophiques sur la matière première, identique dans tous les corps, mais recevant sa forme actuelle de l'adjonction des qualités fondamentales exprimées par les quatre éléments, ont encouragé et excité cette confusion. C'est ainsi que les ouvriers habitués à composer des alliages simulant l'or et l'argent, parfois avec une perfection telle qu'eux-mêmes s'y trompaient, ont fini par croire à la possibilité de fabriquer effectivement ces métaux de toutes pièces, à l'aide de certaines combinaisons d'alliages, et de certains tours de main, complétés par l'aide des puissances surnaturelles, maîtresses souveraines de toutes les transformations.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE, RÉFLÉCHIE PAR LE POLE D'UN AIMANT;

PAR M. AUGUSTE RIGHI,
Professeur de Physique à l'Université de Padoue.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

I. — BUT DU PRÉSENT MÉMOIRE.

1. *Partie expérimentale du Mémoire précédent* (¹). — Mes expériences ont conduit à des conclusions différentes de celles de mes devanciers, particulièrement à cause de l'uniformité d'aimantation du pôle réfléchissant. Le résultat le plus notable a été une différence dans les effets ob-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. IV, 1885.

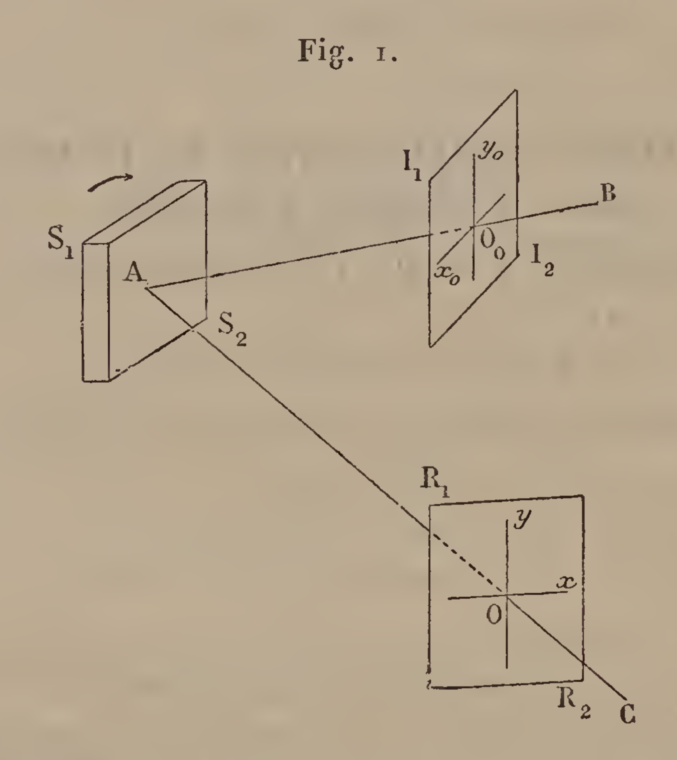
servés, suivant que les vibrations employées sont dirigées dans le plan d'incidence ou perpendiculairement à ce plan, et une sorte de réciprocité dans les effets que produisent, dans les deux cas, les rotations du polariseur et de l'analyseur.

2. *Partie théorique.* — Pour expliquer ces résultats, j'ai eu recours à une hypothèse analogue à celle par laquelle M. Airy explique la double réfraction du quartz dans les directions inclinées à l'axe du cristal. Les formules auxquelles cette hypothèse conduit donnent raison des résultats expérimentaux. Je les ai employées pour l'étude du rayon réfléchi en quelques cas particuliers.

Les formules fondamentales sont les suivantes :

Soient X, Y les composantes de la vibration réfléchie, suivant les axes Ox, Oy (*fig.* 1).

Fig. 1.



Si $x_0 = \sin\theta$ est la vibration incidente, on a [1]

$$(7)\quad \begin{cases} X = \dfrac{k}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi) + \dfrac{hp^2}{1+p^2}\sin\theta, \\ Y = \dfrac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi) - \dfrac{hp}{1+p^2}\cos\theta. \end{cases}$$

(1) Pour éviter les équivoques, j'écris près des formules tirées du pre-

Si, au contraire, la vibration incidente est $y_0 = \sin\theta$, on a

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} X &= -\frac{hp}{1+p^2}\cos\theta + \frac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi), \\ Y &= -\frac{h}{1+p^2}\sin\theta - \frac{kp^2}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi). \end{aligned} \right.$$

3. *But de ce travail.* — Dans ce deuxième Mémoire, j'ai suivi une marche inverse. Je commence par l'étude théorique de la réflexion sur le pôle, en partant de ces formules et en m'arrêtant particulièrement au cas des vibrations réfléchies rectilignes, que j'examine d'une manière plus complète que dans le premier Mémoire; puis je prépare les formules nécessaires au calcul des expériences, et j'applique la théorie admise au cas des réflexions multiples et à celui de la réflexion sur un corps transparent placé sur le pôle. Après cela, je décris une disposition nouvelle pour les expériences, plus commode et parfaite que celles qu'on a employées jusqu'ici pour l'étude du phénomène de Kerr, et je rapporte les résultats de nouvelles expériences que j'ai exécutées, soit pour vérifier les nouveaux résultats théoriques, soit pour étudier l'effet des diverses longueurs d'onde de la lumière incidente, soit pour arriver à quelque détermination des constantes qui entrent dans les formules auxquelles on arrive avec ma théorie.

II. — ÉTUDE THÉORIQUE DU RAYON RÉFLÉCHI.

4. *Réciprocité d'action du polariseur et de l'analyseur.* — On a vu, dans le premier Mémoire, que le polariseur et l'analyseur échangent leur rôle en passant du cas des vibrations incidentes perpendiculaires au plan

---

mier Mémoire leur numéro d'ordre. Lorsque j'écrirai dans ce Mémoire des formules nouvelles, je commencerai par le n° 36, la dernière de celles du premier Mémoire, portant le n° 35.

d'incidence, à celui des vibrations parallèle au même plan, et que, par conséquent, la rotation mesurée en tournant jusqu'au minimum le polariseur dans le premier cas est égale à celle mesurée avec l'analyseur dans le second. La théorie permet de démontrer (premier Mémoire, n° 26) que cette égalité a lieu, non seulement pour les rotations qui rendent minimum la lumière qui arrive à l'œil de l'observateur, mais aussi pour des rotations qui donnent dans les deux cas une lumière d'égale intensité. On peut généraliser encore plus ce théorème et démontrer que : *si, après avoir placé le polariseur de manière qu'il donne des vibrations dirigées dans le plan d'incidence, et avoir tourné l'analyseur de manière qu'avant la fermeture du courant on ait l'extinction, on fait tourner le polariseur d'un angle* ω *et l'analyseur d'un angle* γ, *on obtient le même effet qu'en tournant le polariseur de l'angle* γ *et l'analyseur de l'angle* ω, *dans le même sens, mais en partant des orientations des deux nicols pour lesquelles les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, et l'analyseur donne, avant le passage du courant aimantant, l'extinction.*

L'égalité d'effet doit s'entendre dans ce sens, que dans les deux cas la vibration qui sort de l'analyseur a même amplitude et même phase.

La démonstration de cette *loi de réciprocité* s'obtient aisément à l'aide des formules (11) du premier Mémoire.

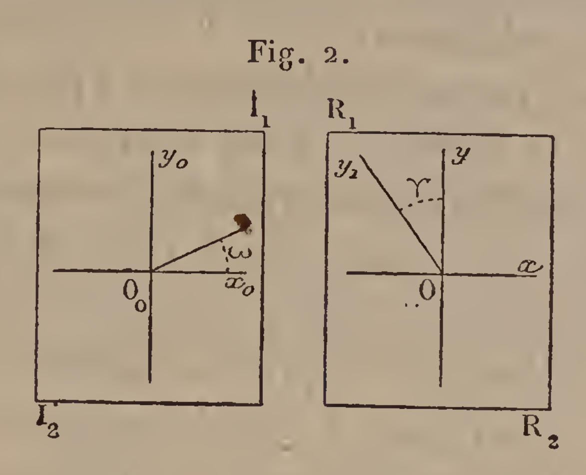
Supposons d'abord les vibrations incidentes dirigées suivant l'axe O_0x_0 de la *fig.* 1, c'est-à-dire dirigées dans le plan d'incidence (*fig.* 2) [1], et supposons l'analyseur tourné à l'extinction, c'est-à-dire placé de manière à

---

[1] Dans la *fig.* 2, comme dans les *fig.* 3, 4, 5, 6, 7, 12, les deux rectangles I_1I_2, R_1R_2 tracés dans le plan de figure représentent les rectangles signés avec les mêmes lettres dans la *fig.* 1, vus du côté convenu, c'est-à-dire de manière à recevoir dans l'œil le rayon incident ou réfléchi auquel ils sont perpendiculaires.

transmettre les vibrations dirigées suivant l'axe Oy. Tournons de droite à gauche le polariseur d'un angle ω et l'analyseur d'un angle γ. Ce dernier transmettra alors la

Fig. 2.



composante Y_1 de la vibration réfléchie, dirigée suivant Oy_1.

Mais la vibration réfléchie aura X et Y des formules (11) pour composantes suivant Ox, Oy. Donc

$$Y_1 = Y\cos\gamma - X\sin\gamma$$

ou encore

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned}(1+p^2)Y_1 = kp&\cos\gamma\cos\omega\cos(\theta-\varphi)\\ &- hp\cos\gamma\cos\omega\cos\theta\\ &- h\cos\gamma\sin\omega\sin\theta\\ &- kp^2\cos\gamma\sin\omega\sin(\theta-\varphi)\\ &- k\sin\gamma\cos\omega\sin(\theta-\varphi)\\ &- hp^2\sin\gamma\cos\omega\sin\theta\\ &+ hp\sin\gamma\sin\omega\cos\theta\\ &- kp\sin\gamma\sin\omega\cos(\theta-\varphi).\end{aligned}\right.$$

Supposons à présent la vibration incidente dirigée suivant O_0y_0 (*fig.* 3) et l'analyseur placé de manière à transmettre des vibrations dirigées suivant Ox. Tournons de droite à gauche le polariseur de l'angle γ et l'analyseur de ω. Les composantes suivant Ox, Oy de la vibration réfléchie seront données par les formules (11), où l'on

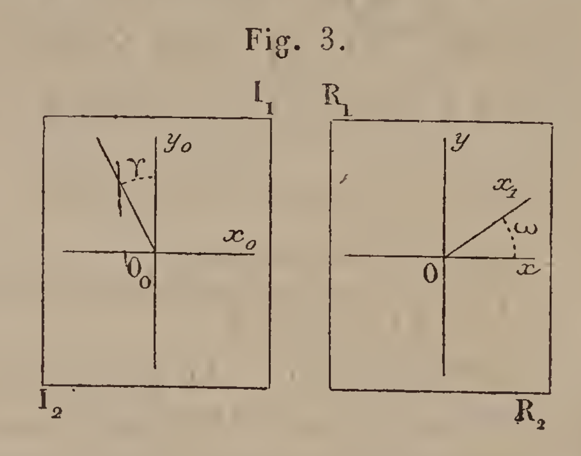
place $90^\circ + \gamma$ au lieu de ω. Ces composantes seront dès lors

$$(1+p^2)X = -k \sin\gamma \sin(\theta-\varphi) - hp^2 \sin\gamma \sin\theta - hp \cos\gamma \cos\theta + kp \cos\gamma \cos(\theta-\varphi),$$

$$(1+p^2)Y = -kp \sin\gamma \cos(\theta-\varphi) + hp \sin\gamma \cos\theta - h \cos\gamma \sin\theta - kp^2 \cos\gamma \sin(\theta-\varphi).$$

Pour avoir la vibration qui sort de l'analyseur, il faudra

Fig. 3.



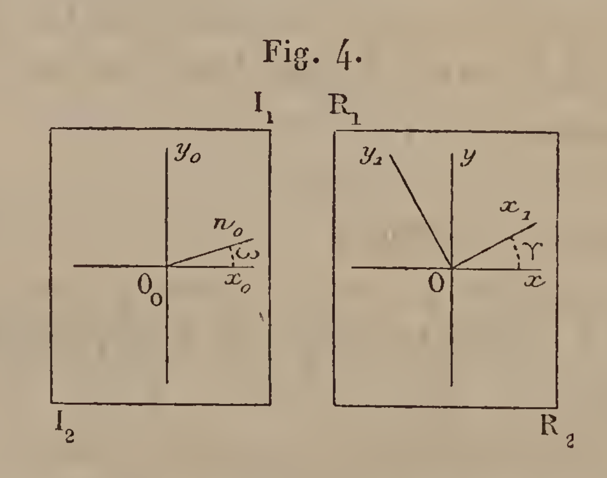
prendre la composante X_1 de la vibration réfléchie, et l'on aura

$$X_1 = X \cos\omega + Y \sin\omega.$$

En remplaçant X et Y par leurs valeurs, on trouve pour X_1 une expression identique avec celle de Y (36), ce qui démontre le théorème énoncé.

5. *Orientations du polariseur qui fournissent des*

Fig. 4.



rayons réfléchis à vibrations rectilignes. — Soit $O_0 n_0$ (*fig.* 4) une vibration incidente inclinée sur le plan d'incidence de l'angle ω. Les composantes suivant Ox, Oy de

la vibration réfléchie seront les X et Y des formules (11). Cherchons les composantes de la vibration réfléchie suivant deux axes nouveaux Ox_1, Oy_1, dont le premier fait avec Ox l'angle γ, et limitons-nous à écrire la composante Y_1. On aura

$$Y_1 = Y\cos\gamma - X\sin\gamma.$$

En remplaçant X et Y par leur valeur (11), on aura précisément la formule (36). Égalons séparément à zéro les coefficients de $\sin\theta$ et $\cos\theta$ dans la formule (36) :

$$(37)\quad \left\{\begin{array}{l} kp\cos\gamma\cos\omega\sin\varphi - h\cos\gamma\sin\omega \\ \quad - kp^2\cos\gamma\sin\omega\cos\varphi \\ \quad - k\sin\gamma\cos\omega\cos\varphi \\ \quad - hp^2\sin\gamma\cos\omega - kp\sin\gamma\sin\omega\sin\varphi = 0, \\ kp\cos\gamma\cos\omega\cos\varphi - hp\cos\gamma\cos\omega \\ \quad + kp^2\cos\gamma\sin\omega\sin\varphi \\ \quad + k\sin\gamma\cos\omega\sin\varphi \\ \quad + hp\sin\gamma\sin\omega - kp\sin\gamma\sin\omega\cos\varphi = 0. \end{array}\right.$$

La vibration réfléchie sera ainsi réduite à sa composante suivant Ox_1, et l'on aura dans (37) deux équations qui pourront servir à déterminer les valeurs de ω et γ relatives aux cas de vibrations réfléchies rectilignes.

Divisons (37) par $\cos\omega\cos\gamma$, ce qui est permis pourvu que ni l'un ni l'autre de ces deux cosinus soit zéro. On aura les équations

$$(38)\quad \left\{\begin{array}{l} kp\sin\varphi - h\operatorname{tang}\omega \\ \quad - kp^2\operatorname{tang}\omega\cos\varphi - k\operatorname{tang}\gamma\cos\varphi \\ \qquad - hp^2\operatorname{tang}\gamma - kp\operatorname{tang}\gamma\operatorname{tang}\omega\sin\varphi = 0, \\ kp\cos\varphi - hp \\ \quad + kp^2\operatorname{tang}\omega\sin\varphi + k\operatorname{tang}\gamma\sin\varphi \\ \quad + hp\operatorname{tang}\gamma\operatorname{tang}\omega - kp\operatorname{tang}\gamma\operatorname{tang}\omega\cos\varphi = 0. \end{array}\right.$$

Pour déterminer ω et γ avec ces deux équations, tirons

de la première la valeur de $\tang\gamma$ et portons-le dans la seconde; on obtient ainsi

$$V \tang^2\omega - T \tang\omega + U = 0,$$

en posant, pour abréger,

$$(39)\quad \begin{cases} T = hk(1+p^4)\sin\varphi, \\ U = p[k^2 - h^2p^2 - hk(1-p^2)\cos\varphi] \\ \quad = \frac{p}{2}(1-p^2)(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) \\ \qquad - \frac{p}{2}(1+p^2)(h^2-k^2), \\ V = p[k^2p^2 - h^2 + hk(1-p^2)\cos\varphi] \\ \quad = -\frac{p}{2}(1-p^2)(h^2+k^2-2hk\cos\varphi) \\ \qquad - \frac{p}{2}(1+p^2)(h^2-k^2). \end{cases}$$

De l'équation précédente on tire

$$\tang\omega = \frac{T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}$$

et, appelant ω', ω'' les deux valeurs qu'on trouve à cause du double signe du radical,

$$(40)\quad \tang\omega' = \frac{T + \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}, \quad \tang\omega'' = \frac{T - \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}.$$

Pour déterminer les valeurs γ' et γ'' de γ, qui correspondent à ω' et ω'', on pourrait mettre successivement les valeurs de $\tang\omega'$ et de $\tang\omega''$ à la place de $\tang\omega$, dans l'expression de $\tang\gamma$ tirée de l'une des équations (38). Mais on abrège le calcul en éliminant $\tang\omega$ entre les mêmes équations, car on obtient

$$U \tang^2\gamma + T \tang\gamma + V = 0,$$

d'où

$$\tang\gamma = \frac{-T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U}.$$

Mais de cette manière on ne voit pas d'abord quelle est celle des deux valeurs de $\operatorname{tang}\gamma$ qui correspond à ω'. Toutefois, en écrivant comme il suit la dernière formule

$$\operatorname{tang}\gamma = \frac{-2V}{T \pm \sqrt{T^2 - 4UV}},$$

il est facile de vérifier que, pour satisfaire les (38), il faut prendre dans l'expression de $\operatorname{tang}\gamma$ le signe $-$, si l'on prend le signe $+$ dans l'expression de $\operatorname{tang}\omega$, et au contraire. On a donc

$$(41)\quad \begin{cases} \operatorname{tang}\gamma' = \dfrac{-T - \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U} = \dfrac{-2V}{T - \sqrt{T^2 - 4UV}}, \\[2ex] \operatorname{tang}\gamma'' = \dfrac{-T + \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U} = \dfrac{-2V}{T + \sqrt{T^2 - 4UV}}. \end{cases}$$

Il est nécessaire à présent d'étudier les grandeurs relatives et les signes de quatre tangentes de ω', ω'', γ', γ'', et à cet effet il faut examiner quels sont les signes de T, U, V.

On sait que h et k sont positifs, étant $h > k$, que p est égal à 0 ou à 1 ou est compris entre ces limites, et enfin que φ est compris entre une petite valeur φ_0 propre à l'incidence normale, et la valeur π qui correspond à l'incidence de 90°. La quantité T est donc positive, et la quantité V négative.

Quant à la quantité U, son signe doit dépendre de l'angle d'incidence. En effet, à l'incidence normale elle est négative, car alors $p = 1$, pendant qu'aux incidences proches de 90°, pour lesquelles p est presque nul et φ presque égal à π, elle est positive. Il est donc vraisemblable que, pour les incidences comprises entre 0° et 90°, U soit d'abord négative, puis qu'elle devienne zéro et qu'enfin elle soit positive jusqu'à l'incidence de 90°, ce que l'expérience confirme pleinement.

L'incidence particulière pour laquelle on a $U = 0$ sera

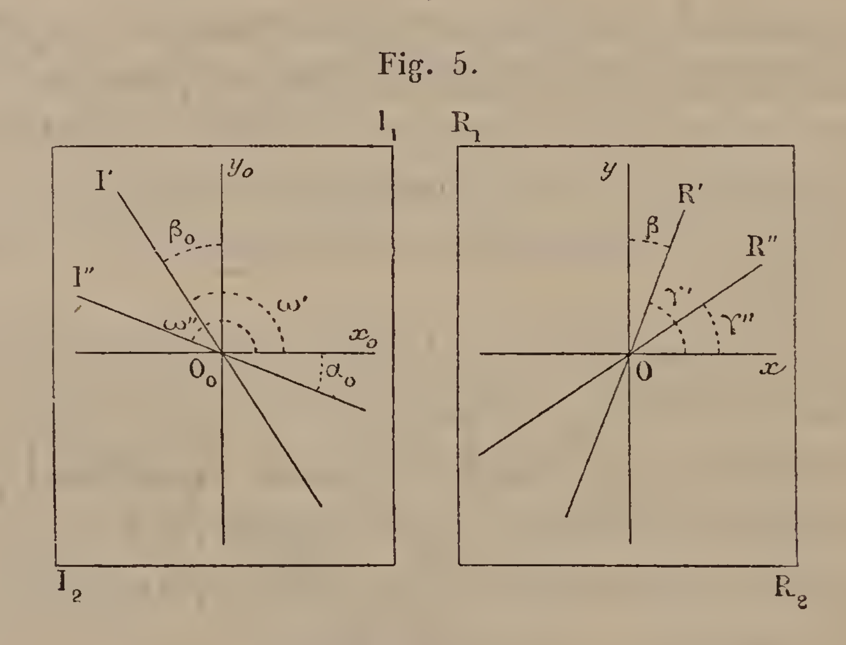
appelée *incidence singulière*. Pour reconnaître les signes des angles ω', ω'', γ', γ'', il faudra donc examiner séparément les cas où l'incidence est plus grande ou plus petite que l'incidence singulière.

Incidences moindres que l'incidence singulière.— Pour ces incidences T est positif, pendant que U et V sont négatifs. Le produit 4UV sera dès lors positif, et le radical qui entre dans les formules (40) et (41) sera moindre que T. Par conséquent les numérateurs de (40) seront positifs, et enfin $\tang\omega'$, $\tang\omega''$ seront négatifs, et la première de ces tangentes sera numériquement plus grande que la seconde.

Les vibrations incidentes, capables de donner une vibration réfléchie rectiligne, seront donc orientées comme I′, I″ dans la *fig*. 5.

De même, $\tang\gamma'$ et $\tang\gamma''$ sont positives, et la première de ces tangentes est en valeur absolue plus grande que la seconde; les vibrations réfléchies seront donc orientées comme R′, R″ (*fig*. 5).

Fig. 5.



Les quatre tangentes sont imaginaires si $T^2 < 4UV$, c'est-à-dire que, si cela est, on ne peut avoir de vibrations réfléchies rectilignes. L'inégalité précédente a lieu certainement pour l'incidence normale, car nous savons qu'à

cette incidence la vibration réfléchie est elliptique. Les vibrations réfléchies rectilignes ne seront possibles qu'à partir d'une certaine incidence, vraisemblablement petite, pour laquelle on a

$$T^2 = 4UV.$$

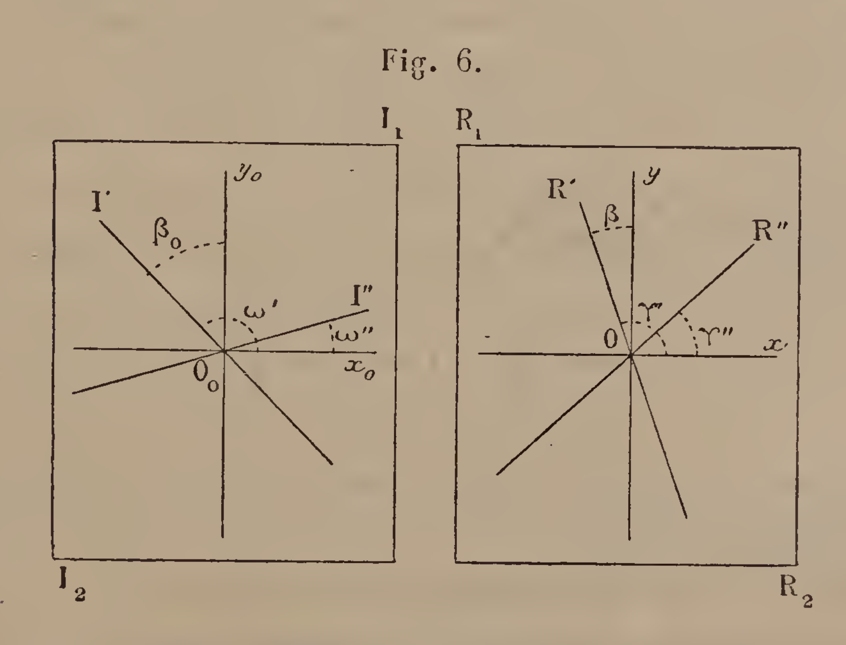
Pour cette incidence tang ω et tang γ n'ont chacune qu'une valeur,

$$\text{tang}\,\omega = \frac{T}{2V}, \qquad \text{tang}\,\gamma = \frac{-2V}{T}.$$

Les vibrations I′, I″ de la *fig.* 5 se fondent en une seule, comme aussi R′, R″, et les angles ω et γ diffèrent de 90°.

Incidences plus grandes que l'incidence singulière. — Pour ces incidences T et U sont positifs, et V, comme toujours, négatif. Le produit 4UV est négatif et le radical est plus grand que T. Par conséquent tang ω' sera négative comme dans le cas précédent, mais tang ω'' sera positive, tout en restant moindre en valeur absolue. Les vibrations I′, I″ seront donc placées comme dans la *fig.* 6.

Fig. 6.



Semblablement tang γ' sera négative, et numériquement plus grande que tang γ'', qui sera encore positive. Les vi-

brations réfléchies R′, R″ seront donc orientées comme le montre la *fig.* 6.

Pour établir une comparaison entre ces résultats théoriques et l'expérience, il est commode d'introduire de nouveaux angles à la place de ω', ω'', γ', γ''.

Les directions des vibrations I″ et R″ qui sont proches du plan d'incidence seront dans la suite définies par les angles α_0, α, qu'elles font avec ce plan, en admettant de compter ces angles positivement de droite à gauche. Par exemple, dans la *fig.* 6, on aura

$$\alpha_0 = \omega'', \qquad \alpha = \gamma'',$$

tandis que dans la *fig.* 5 on aura

$$-\alpha_0 + \omega'' = \pi, \qquad \alpha = \gamma''.$$

De même, les vibrations I′, R′, proches de la direction perpendiculaire au plan d'incidence, seront dans la suite caractérisées par les angles β_0, β, qu'elles font avec ladite perpendiculaire, en admettant de mesurer ces angles de droite à gauche. Dans le cas de la *fig.* 6, on aura donc

$$\beta_0 = \omega' - \frac{\pi}{2}, \qquad \beta = \gamma' - \frac{\pi}{2},$$

et dans le cas de la *fig.* 5,

$$\beta_0 = \omega' - \frac{\pi}{2}, \qquad -\beta = \frac{\pi}{2} - \gamma'.$$

Soit pour le cas de la *fig.* 5, soit pour celui de la *fig.* 6, on pourra donc écrire

$$\operatorname{tang}\alpha_0 = \operatorname{tang}\omega'', \qquad \operatorname{tang}\alpha = \operatorname{tang}\gamma'',$$
$$\operatorname{tang}\beta_0 = \frac{-1}{\operatorname{tang}\omega'}, \qquad \operatorname{tang}\beta = \frac{-1}{\operatorname{tang}\gamma'},$$

et enfin

$$(42)\quad \begin{cases} \operatorname{tang}\alpha_0 = \dfrac{T - \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}, \\ \operatorname{tang}\alpha \;= \dfrac{-T + \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U}; \end{cases}$$

$$(43)\quad \begin{cases} \operatorname{tang}\beta_0 = \dfrac{-T + \sqrt{T^2 - 4UV}}{2U}, \\ \operatorname{tang}\beta \;= \dfrac{T - \sqrt{T^2 - 4UV}}{2V}. \end{cases}$$

On déduit de ces valeurs les relations

$$\alpha_0 = \beta, \qquad \alpha = \beta_0,$$

ce qui n'est qu'un cas particulier de la loi générale de réciprocité (n° 4). On en déduit aussi

$$\frac{\operatorname{tang}\alpha_0}{\operatorname{tang}\beta_0} = \frac{-U}{V},$$

ce qui indique, vu la forme qu'ont les expressions (39), que α_0 est numériquement moindre que β_0. Pour $U = 0$, on a aussi $\alpha_0 = 0$.

Les résultats que l'expérience sera appelée à vérifier peuvent se résumer comme suit : 1° une fois déterminés les angles α_0, α, β_0, β, on doit trouver $\alpha_0 = \beta$, $\alpha = \beta_0$; 2° α_0 doit toujours être moindre que α ; 3° α_0 doit être négatif à partir des petites incidences jusqu'à certaine incidence, l'incidence singulière, nul pour cette incidence, et positif pour les incidences supérieures; 4° α (et, par conséquent, β_0) doit être toujours positif.

6. *Propriétés de l'incidence singulière.* — Pour résoudre les équations (37), on les a divisées par $\cos\omega \cos\gamma$, ce qui ne peut se faire que lorsque les deux cosinus sont différents de zéro. Supposons à présent que l'un des cosinus soit nul pour une incidence particulière, par exemple $\cos\omega = 0$, d'où $\sin\omega = \pm 1$.

Dans cette hypothèse, les (37) donnent, la première :

$$\tang\gamma = -\frac{h + kp^2\cos\varphi}{kp\sin\varphi},$$

et la seconde

$$\tang\gamma = \frac{kp^2\sin\varphi}{p(k\cos\varphi - h)};$$

égalant ces deux valeurs, on trouve précisément

$$V = 0$$

ou encore

$$p^2 = \frac{h^2 - hk\cos\varphi}{k - hk\cos\varphi}.$$

Cette valeur de p^2, qui est évidemment plus grande que l'unité, ne peut correspondre à aucune incidence, car p varie entre 1 et 0. L'hypothèse $\cos\omega = 0$ est donc inadmissible, et il est permis de diviser les équations (37) par $\cos\omega$.

Supposons à présent $\cos\gamma = 0$, $\sin\gamma = \pm 1$.

On déduit de (37)

$$U = 0$$

ou encore

(44) $$p^2 = \frac{k^2 - hk\cos\varphi}{h^2 - hk\cos\varphi},$$

valeur moindre que l'unité, et qui est admissible pour p^2. Le cas de l'incidence singulière est donc celui où l'une des valeurs de $\gamma(\gamma')$ est donnée par $\cos\gamma' = 0$, et par conséquent $\gamma' = \pm\frac{\pi}{2}$, $\beta = 0$. En vertu de la loi de réciprocité, on aura aussi $\alpha_0 = 0$.

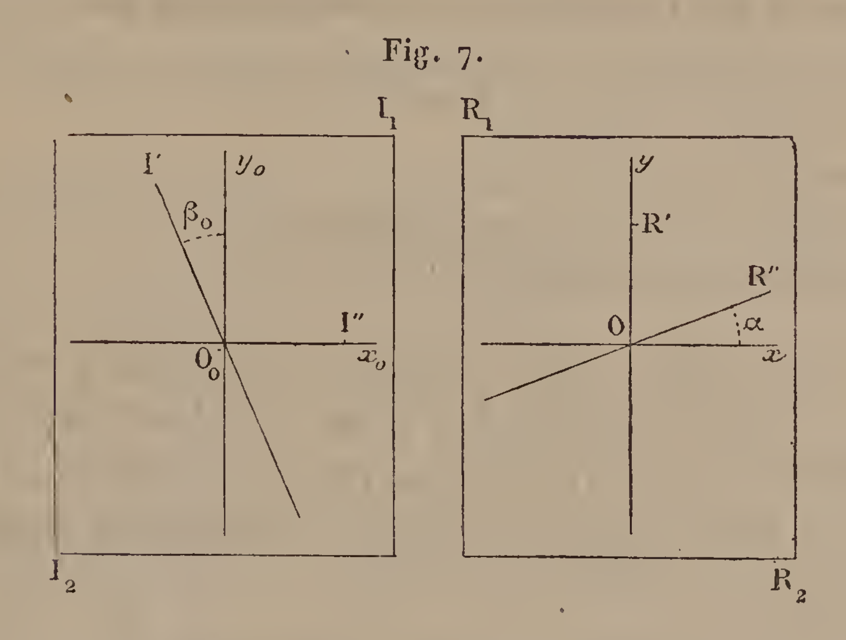
Pour avoir les autres deux valeurs ω' et γ'', dont les cosinus ne sont pas nuls, il suffira de diviser par $\cos\gamma\cos\omega$ les formules (37), y introduire la condition $U = 0$, et résoudre par rapport à $\tang\gamma$, $\tang\omega$. On arrive au même

résultat qu'en posant $U = o$ dans (42) et (43), c'est-à-dire que l'on a

$$\tang \alpha = \tang \beta_0 = \frac{-V}{T}.$$

Les vibrations incidentes I', I'' qui donnent des réfléchies rectilignes, et les vibrations réfléchies R', R'', seront orientées comme le montre la *fig.* 7.

Fig. 7.



L'incidence singulière jouit donc de cette propriété, que la vibration I'', dirigée suivant le plan d'incidence, donne une vibration réfléchie rectiligne R'', c'est-à-dire que, pour ce seul cas, le phénomène de Kerr se réduit à une simple rotation de la vibration, rotation qui s'accomplit en sens contraire du courant. C'est cette particularité qui caractérise l'incidence singulière, qui pourrait même s'appeler *incidence de simple rotation*.

On peut dire aussi qu'*à l'incidence singulière et avec des vibrations incidentes dirigées suivant le plan d'incidence, une rotation α de l'analyseur compense exactement l'action magnétique*, pendant qu'à toute autre incidence la compensation n'est jamais complète, le rayon réfléchi étant elliptique.

De même, à la vibration incidente I' correspond la vibration R' dirigée suivant Oy, et l'on peut dire qu'*à l'in-*

cidence singulière et avec des vibrations incidentes initialement perpendiculaires au plan d'incidence, une rotation $\beta_0 = \alpha$ du polariseur compense exactement l'effet de l'aimantation, pendant qu'à toute autre incidence la compensation n'est que partielle.

La rotation de compensation complète α, propre à l'incidence singulière, doit être égale à la valeur qu'a l'angle ω_1 à cette incidence, et, augmentée de π, elle doit être égale à l'angle ε. Les angles ω_1 et ε ont été calculés dans le premier Mémoire.

En montrant que ces égalités ont lieu, en effet, on aura des vérifications des résultats précédents.

Dans le premier Mémoire, on a indiqué par ω_1 l'angle dont il faut tourner l'analyseur pour rendre minimum la lumière transmise, et par ω_2 l'angle dont on doit tourner le polariseur, si avec celui-ci on veut obtenir le même effet, étant admis que les vibrations incidentes soient initialement dans le plan d'incidence, et que l'analyseur soit tourné à l'extinction avant l'aimantation. Les valeurs de ω_1, ω_2 sont données par les formules (17) et (18) du premier Mémoire.

En vertu de la loi de réciprocité, si, au lieu de partir de vibrations incidentes dirigées suivant le plan d'incidence, on part de vibrations perpendiculaires à ce plan, et toujours avec l'analyseur initialement à l'extinction, les rotations qui, séparément, rendent minimum la lumière, seront ω_2 pour l'analyseur et ω_1 pour le polariseur.

Dans le cas actuel de l'incidence singulière, les rotations $\alpha = \beta_0$ doivent être égales à ω_1; car, si elles annulent la lumière transmise par l'analyseur, à plus forte raison, elles la rendent minimum. On aura donc une première vérification en introduisant la condition $U = 0$ dans l'expression de ω_1, car il en doit résulter une valeur identique à celle de α relativement à l'incidence singulière.

On a

$$\tan g\alpha = \frac{-V}{T},$$

et à l'aide de (39) et de (44) qui équivaut à $U = 0$,

$$\tan g\,\alpha = \frac{\sqrt{k^2 - hk\cos\varphi}\sqrt{k^2 - hk\cos\varphi}}{hk\sin\varphi},$$

d'où

$$\tan g 2\alpha = \frac{2\tan g\varphi\sqrt{k^2 - hk\cos\varphi}\sqrt{h^2 - hk\cos\varphi}}{h^2 + k^2 - 2hk\cos\varphi}.$$

Si à présent on met dans (17) pour p^2 la valeur (44), on trouve immédiatement pour $\tan g 2\omega_1$ une valeur identique avec celle qu'on vient d'écrire.

L'autre vérification s'obtient aussi facilement. Dans mon premier Mémoire, j'ai déterminé l'angle ε qu'une vibration incidente doit faire avec le plan d'incidence, pour que la vibration elliptique réfléchie ait un de ses axes dirigé suivant le plan d'incidence. La formule qui donne ε est la formule (27) du premier Mémoire.

Or, dans le cas actuel de l'incidence singulière, lorsque la vibration incidente est I' (*fig.* 7), la vibration réfléchie est R', et cette dernière, étant rectiligne et dirigée suivant Oy, peut être considérée comme une vibration elliptique ayant un de ses axes suivant le plan d'incidence. Comme I' fait avec O_0x_0 un angle $\frac{\pi}{2} + \beta_0 = \frac{\pi}{2} + \alpha$, si dans (27) on introduit la condition $U = 0$, ou, ce qui est la même chose, si l'on met pour p la valeur (44), on doit avoir

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2} + \alpha,$$

ou

$$2\varepsilon = \pi + 2\alpha,$$

ou encore

$$\tan g 2\varepsilon = \tan g 2\alpha.$$

Effectivement la valeur (27) se transforme dans la formule qui donne tang 2α, comme on peut le voir facilement.

On pourrait douter que l'incidence singulière ne soit autre que l'incidence principale, en continuant à appeler ainsi l'incidence pour laquelle on a $\varphi = \frac{\pi}{2}$, incidence qui certainement diffère peu de 76°, valeur de l'incidence principale pour l'acier non aimanté. Mais cela n'est pas. Supposons, en effet, que pour l'incidence singulière on ait

$$\varphi = \frac{\pi}{2}.$$

Alors

$$\text{tang}\,\varphi = \infty, \qquad \alpha = \omega_1 = 45^\circ,$$

ce qui est invraisemblable, car les effets de l'aimantation sont toujours si petits que ω_1 surpasse rarement 1°. D'ailleurs, l'expérience indique pour l'incidence singulière une valeur notablement plus petite que celle de l'incidence principale.

L'incidence singulière est donc une incidence particulière qui n'a pas de correspondant dans les phénomènes de réflexion métallique ordinaire, et qui est caractérisée par la plus grande simplicité qu'a le phénomène de Kerr.

III. — Formules pour la détermination des constantes caractéristiques pour chaque incidence.

7. *Réflexion oblique, première méthode.* — Les formules théoriques contiennent les quatre quantités h, k, p, φ qui caractérisent les vibrations elliptiques entre lesquelles se décompose la vibration incidente lors de la réflexion sur le pôle, et qui pour chaque incidence ont une valeur constante. Nous avons peu de données sur ces quantités, et précisément nous savons que les deux premières sont $\lesseqgtr 1$ et > 0, et que $k < h$, que p varie de 1 à 0 lorsque l'incidence varie de 0° à 90°, et enfin que la diffé-

rence de phase φ a à l'incidence normale une valeur φ_0 et croît jusqu'à π lorsque l'incidence croît de zéro à $90°$.

Pour connaître à chaque incidence les valeurs des quatre constantes, on pourrait étudier les éléments du rayon elliptique réfléchi, mais on peut plus simplement arriver au même résultat par des mesures de rotations du polariseur et de l'analyseur.

En effet, si pour chaque incidence on mesure les quatre angles ω_1, ω_2, α_0, α, les quatre équations (17), (19) et les deux (42) qui lient ces angles aux constantes h, k, p, φ pourront servir à déterminer ces dernières. Toutefois, la forme des équations susdites est telle qu'on ne peut déterminer avec p et φ que le rapport $\frac{k}{h}$, que nous appellerons ρ, et l'on pourrait établir une relation nécessaire entre les quatre angles, par l'élimination de p, φ et ρ entre les mêmes équations. Il est inutile de s'occuper de cette relation, dont la forme est très compliquée.

Pour le calcul des quantités p, φ, ρ, il est bon de déduire des équations (17), (19), (42), d'autres plus simples. Écrivons les (17) et (19) comme suit :

$$\begin{aligned}&(\rho^2-p^2)(1-p^2)\operatorname{tang}2\omega_1\\&\qquad+4\rho p^2\cos\varphi\operatorname{tang}2\omega_1=2\rho p(1+p^2)\sin\varphi,\\&(1-p^2\rho^2)(1-p^2)\operatorname{tang}2\omega_2\\&\qquad+4\rho p^2\cos\varphi\operatorname{tang}2\omega_2=2\rho p(1+p^2)\sin\varphi,\end{aligned}$$

et éliminons entre elles $\cos\varphi$. On aura

$$(45)\qquad \frac{\rho\sin\varphi}{1-\rho^2}=\frac{1-p^2}{2p}\,\frac{\operatorname{tang}2\omega_1\operatorname{tang}2\omega_2}{\operatorname{tang}2\omega_1-\operatorname{tang}2\omega_2}.$$

Éliminons à présent $\sin\varphi$, on a

$$(46)\qquad \left\{\begin{aligned}&4\rho p^2\cos\varphi(\operatorname{tang}2\omega_1-\operatorname{tang}2\omega_2)\\&\quad=(1-p^2)(\operatorname{tang}2\omega_2+p^2\operatorname{tang}2\omega_1)\\&\qquad-\rho^2(1-p^2)(\operatorname{tang}2\omega_1+p^2\operatorname{tang}2\omega_2).\end{aligned}\right.$$

Éliminons enfin $\cos\varphi$ entre les formules (42). On arrive à la formule

$$(47)\qquad \frac{\rho \sin\varphi}{1-\rho^2} = \frac{p}{1-p^2}\,\frac{1-\operatorname{tang}\alpha_0 \operatorname{tang}\alpha}{\operatorname{tang}\alpha - \operatorname{tang}\alpha_0}.$$

Les trois équations (45), (46), (47) sont distinctes et peuvent être substituées à (17), (19) et à une des équations (42). On les résout par rapport à p, ρ, φ, de la manière suivante :

Des équations (45) et (47) on tire tout de suite :

$$(1-p^2)^2 = 2p^2 \frac{1-\operatorname{tang}\alpha_0 \operatorname{tang}\alpha}{\operatorname{tang}\alpha - \operatorname{tang}\alpha_0}\,\frac{\operatorname{tang}2\omega_1 - \operatorname{tang}2\omega_2}{\operatorname{tang}2\omega_1 \operatorname{tang}2\omega_2}$$

et, en posant

$$L = \sqrt{\frac{(1-\operatorname{tang}\alpha_0 \operatorname{tang}\alpha)(\operatorname{tang}2\omega_1 - \operatorname{tang}2\omega_2)}{2(\operatorname{tang}\alpha - \operatorname{tang}\alpha_0)\operatorname{tang}2\omega_1 \operatorname{tang}2\omega_2}},$$

$$1-p^2 = 2pL$$

ou enfin

$$(48)\qquad p = \sqrt{L^2+1} - L.$$

On ne met pas de double signe, car p doit être positif.

Ayant ainsi déterminé p, tirons de (45) la valeur de $\sin\varphi$ et formons celle de $\cos\varphi$, puis introduisons cette valeur de $\cos\varphi$ dans (46). Après un grand nombre de réductions faciles, on arrive à l'équation

$$M\rho^4 - 2N\rho^2 + P = 0,$$

où

$$M = (\operatorname{tang}2\omega_1 + p^2 \operatorname{tang}2\omega_2)^2 + 4p^2 \operatorname{tang}^2 2\omega_1 \operatorname{tang}^2 2\omega_2,$$

$$N = (\operatorname{tang}2\omega_1 + p^2 \operatorname{tang}2\omega_2)(\operatorname{tang}2\omega_2 + p^2 \operatorname{tang}2\omega_1) + 8\frac{p^4}{(1-p^2)^2}(\operatorname{tang}2\omega_1 - \operatorname{tang}2\omega_2)^2 + 4p^2 \operatorname{tang}^2 2\omega_1 \operatorname{tang}^2 2\omega_2,$$

$$P = (\operatorname{tang}2\omega_2 + p^2 \operatorname{tang}2\omega_1)^2 + 4p^2 \operatorname{tang}^2 2\omega_1 \operatorname{tang}^2 2\omega_2,$$

De l'équation précédente on déduit

$$(49)\qquad \rho = \sqrt{\frac{N \pm \sqrt{N^2 - PM}}{M}}.$$

On prendra les signes de manière que ρ soit positif et moindre que l'unité.

Enfin, de (45) on a

$$(50)\quad \left\{ \begin{aligned} \sin\varphi &= \frac{(1-p^2)(1-\rho^2)}{2\rho p}\,\frac{\tang 2\omega_1 \tang 2\omega_2}{\tang 2\omega_1 - \tang 2\omega_2} \\ &= L\,\frac{1-\rho^2}{\rho}\,\frac{\tang 2\omega_1 \tang 2\omega_2}{\tang 2\omega_1 - \tang 2\omega_2}. \end{aligned} \right.$$

Après avoir calculé la quantité L, la formule (48) donnera p. On calculera alors les quantités M, N, P, dans lesquelles entrent les quatre angles mesurés et la valeur déjà trouvée de p, et alors (49) donnera ρ. Mettant les valeurs trouvées de p et ρ dans (50), on en déduira la valeur de φ.

Les valeurs numériques de p qu'on trouvera dans le n° 20 seront très petites. On pourra alors simplifier les formules (49) et (50), en ne tenant compte que de la première puissance de p. Avec ce degré d'approximation les coefficients M, N, P deviennent

$$M = \tang^2 2\omega_1, \qquad N = \tang 2\omega_1 \tang 2\omega_2, \qquad P = \tang^2 2\omega_2,$$

d'où

$$N^2 = PM,$$

et (49) se transforme dans la formule

$$(49')\qquad \rho = \sqrt{\frac{\tang 2\omega_2}{\tang 2\omega_1}}.$$

En portant cette valeur dans (50), on trouve

$$(50')\qquad \sin\varphi = L\sqrt{\tang 2\omega_1}\sqrt{\tang 2\omega_2}.$$

Les formules (49′) et (50′), assez exactes pour les incidences pour lesquelles p est très petit, sont plus commodes pour les calculs numériques que les formules (49) et (50).

Les mesures des angles α_0 et α, qui avec celles des

angles ω_1, ω_2 sert aux calculs des constantes, ne sont susceptibles de précision suffisante que pour des incidences comprises entre 40° et 90°, comme on le dira dans la suite. La méthode suivante est valable pour toutes les incidences, mais elle présente plus de difficultés pratiques.

8. *Deuxième méthode.* — Supposons qu'après avoir mesuré les rotations ω_1, ω_2 on mesure, par exemple avec le compensateur de Babinet, la différence de phase des composantes prises suivant les axes Ox, Oy, d'abord avec des vibrations incidentes perpendiculaires avec plan d'incidence, puis avec des vibrations incidentes parallèles à ce plan. On aura alors avec les formules (17) et (19) deux autres formules contenant ces différences de phases, qu'on trouve facilement de la manière suivante :

Supposons d'abord que la vibration incidente soit

$$y_0 = \sin\theta,$$

c'est-à-dire perpendiculaire au plan d'incidence. Les composantes de la vibration réfléchie seront données par les formules (9), qui peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$X(1+p^2) = kp\sin\varphi\sin\theta - (hp - kp\cos\varphi)\cos\theta,$$
$$Y(1+p^2) = -(h + kp^2\cos\varphi)\sin\theta + kp^2\sin\varphi\cos\theta$$

ou encore

$$X = A_1\sin(\theta - a_1), \qquad Y = B_1\sin(\theta - b_1),$$

si l'on pose

$$\operatorname{tang} a_1 = \frac{h - k\cos\varphi}{k\sin\varphi}, \qquad \operatorname{tang} b_1 = \frac{kp^2\sin\varphi}{h + kp^2\cos\varphi}.$$

La différence de phase $\psi_1 = a_1 - b_1$ entre les deux composantes sera donc donnée par

$$\operatorname{tang}\psi_1 = \frac{h^2 - k^2p^2 - hk(1-p^2)\cos\varphi}{hk(1+p^2)\sin\varphi}$$

ou encore par

$$(51)\quad \tang\psi_1 = \frac{-V}{hkp(1+p^2)\sin\varphi} = \frac{1-p^2\rho^2-\rho(1-p^2)\cos\varphi}{\rho(1+p^2)\sin\varphi}$$

De même, soit $x_0 = \sin\theta$ la vibration incidente parallèle au plan d'incidence. Les composantes (7) de la vibration réfléchie pourront s'écrire

$$X(1+p^2) = (k\cos\varphi + hp^2)\sin\theta - k\sin\varphi\cos\theta,$$
$$Y(1+p^2) = kp\sin\varphi\sin\theta - (hp - kp\cos\varphi)\cos\theta$$

ou encore

$$X = A_2\sin(\theta - a_2), \qquad Y = B_2\sin(\theta - b_2),$$

pourvu que l'on pose

$$\tang a_2 = \frac{k\sin\varphi}{k\cos\varphi + hp^2}, \qquad \tang b_2 = \frac{h - k\cos\varphi}{k\sin\varphi}.$$

La différence de phase $\psi_2 = a_2 - b_2$ sera donc donnée par

$$\tang\psi_2 = \frac{k^2 - h^2p^2 - hk(1-p^2)\cos\varphi}{hk(1+p^2)\sin\varphi}$$

ou encore par

$$(52)\quad \tang\psi_2 = \frac{U}{hkp(1+p^2)\sin\varphi} = \frac{\rho^2 - p^2 - \rho(1-p^2)\cos\varphi}{\rho(1+p^2)\sin\varphi}.$$

Éliminant $\cos\varphi$ entre (51) et (52), on aura l'équation

$$(53)\qquad \tang\psi_1 - \tang\psi_2 = \frac{1-\rho^2}{\rho\sin\varphi},$$

qui pourra remplacer (47) de la méthode précédente, et servira avec (45) et (46) à la détermination de p, ρ et φ.

En effet, on tire des formules (45) et (53)

$$\tang\psi_1 - \tang\psi_2 = \frac{2p}{1+p^2}\,\frac{\tang 2\omega_1 - \tang 2\omega_2}{\tang 2\omega_1 \tang 2\omega_2},$$

et, posant

$$L_1 = \frac{\tang 2\omega_1 - \tang 2\omega_2}{\tang 2\omega_1 \tang 2\omega_2(\tang\psi_1 - \tang\psi_2)};$$

$$p = \sqrt{L_1^2 + 1} - L_1.$$

Une fois p trouvé, on trouvera ρ et φ comme dans la méthode précédente.

Des formules (42) et (51), (52) on déduit cette remarquable relation

$$\frac{\tang\psi_1}{\tang\psi_2} = \frac{-V}{U} = \frac{\tang\alpha}{\tang\alpha_0}.$$

En rappelant ce qu'on a dit des signes des quantités U et V, en vertu de (51) et (52), on peut énoncer que : 1° *La différence de phase* ψ_1 *entre les composantes* X *et* Y *de la vibration réfléchie, donnée par une incidente perpendiculaire au plan d'incidence, est toujours positive;* 2° *la différence de phase* ψ_2 *entre les composantes* X, Y *de la vibration réfléchie, donnée par une incidente dirigée suivant le plan d'incidence, est négative pour les incidences plus petites que l'incidence singulière, nulle pour cette incidence, et positive pour les incidences plus grandes;* 3° *on a toujours* $\psi_2 < \psi_1$.

9. *Incidence normale.* — La méthode qu'on vient d'expliquer peut s'appliquer aussi au cas de l'incidence normale. On a alors évidemment $\omega_1 = \omega_2$, $\psi_1 = -\psi_2$, car tout plan passant par le rayon incident peut être pris comme plan d'incidence. Comme $p = 1$ et que ρ et φ ont des valeurs particulières ρ_0, φ_0, on tire de (17), (19) et (51) :

$$2\omega_1 = 2\omega_2 = \varphi_0, \qquad \tang\psi_1 = \frac{1 - \rho_0^2}{2\rho_0 \sin\varphi_0},$$

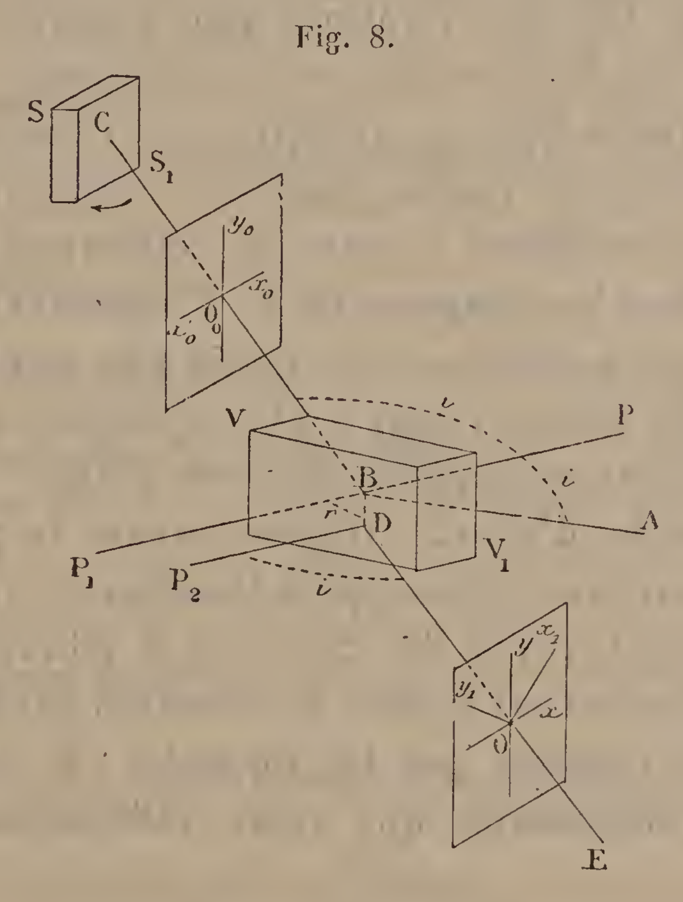
formules qui pourraient servir à calculer ρ_0 et φ_0. Mais on ne peut faire de mesures à l'incidence normale sans employer une lame de verre à faces parallèles qui réfléchisse une fois la lumière et en soit une fois traversée, et

dans le premier Mémoire j'ai fait observer (n° 7) qu'il faudrait corriger les mesures de l'effet produit par le verre. Cette correction peut se faire à l'aide des formules de Fresnel. Elle offre le moyen de donner non seulement la valeur de φ_0, mais aussi celle de ρ_0, simplement par deux mesures de rotations faites avec l'analyseur, une fois avec des vibrations perpendiculaires au plan d'incidence sur le verre, et une fois avec des vibrations dirigées suivant ce plan.

Comme la lame de verre peut se placer de deux manières différentes, suivant que la réflexion sur elle se fait avant ou après la réflexion sur le pôle, nous traiterons séparément les deux cas.

Premier cas. — Supposons que la lumière se réfléchisse d'abord sur le verre, puis sur l'acier, comme le montre la *fig.* 8.

Fig. 8.



Le rayon AB, qui vient du polariseur, arrive sur le verre VV_1 sous l'incidence $ABP = i$, qu'on fait généralement de 45°, se réfléchit en B, et va tomber normalement

sur le miroir d'acier SS_1. Réfléchi par le pôle, il suit la route CB, se réfracte en B, en formant un angle de réfraction $DBP_1 = r$, et sort enfin suivant DE, parallèle à CB, pour se diriger à l'analyseur.

Rapportons, comme toujours, les vibrations à deux axes orthogonaux pris dans un plan perpendiculaire au rayon, et placés de manière qu'en recevant le rayon dans l'œil l'axe des x soit dans le plan d'incidence sur le verre (plan que nous supposons horizontal), et dirigé vers la droite, et que l'axe des y soit dirigé en haut. Les axes pour le rayon BC, qui va tomber sur le pôle SS_1, seront dès lors $O_0 x'_0$, $O_0 y_0$; pour le rayon CB réfléchi par le pôle, $O_0 x_0$, $O_0 y_0$; pour le rayon DE, Ox, Oy.

Lorsque le miroir SS_1 n'est pas aimanté, et que les vibrations sur AB sont dirigées ou suivant le plan ABC ou perpendiculairement, le verre ne produit pas de rotations, et sur le rayon DE les vibrations sont encore ou dirigées suivant le plan ABC ou perpendiculairement.

Mais, lorsque SS_1 est aimanté, les vibrations sur le rayon CB réfléchi par le pôle sont elliptiques, et ses vibrations se modifient à cause des réfractions en B et D. Calculons donc les composantes X, Y suivant Ox, Oy, des vibrations qui ont lieu sur le rayon DE, soit lorsque les vibrations sur AB sont dans le plan d'incidence ABC, soit lorsqu'elles sont perpendiculaires à ce plan.

Supposons-les d'abord dirigées suivant le plan ABC; elles resteront dans ce plan après la réflexion sur le verre, c'est-à-dire sur le rayon BC. Soit $\sin\theta$ la vibration sur BC. Après la réflexion sur le pôle, la vibration sur CB aura les composantes données par les formules (8) du premier Mémoire, composantes que nous indiquerons ici par X_0, Y_0 :

$$X_0 = \frac{k_0}{2}\sin(\theta - \varphi_0) + \frac{h_0}{2}\sin\theta,$$

$$Y_0 = \frac{k_0}{2}\cos(\theta - \varphi_0) - \frac{h_0}{2}\cos\theta.$$

Dans la réfraction qui a lieu en B, ces composantes seront modifiées dans l'amplitude, et suivant les formules de Fresnel il faudra les multiplier respectivement par

$$\frac{2\sin r\cos i}{\sin i\cos i+\sin r\cos r},\qquad \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)}.$$

De même, à cause de la réfraction en D, il faudra multiplier les amplitudes de X_0, Y_0 par des quantités semblables, qui se déduisent des précédentes en changeant i en r et r en i.

$$\frac{2\sin i\cos r}{\sin r\cos r+\sin i\cos r},\qquad \frac{2\sin i\cos r}{\sin(i+r)}.$$

Pour avoir donc les composantes cherchées X, Y, il faudra multiplier X_0, Y_0 respectivement par

$$\frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{(\sin i\cos i+\sin r\cos r)^2},\qquad \frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{\sin^2(i+r)},$$

ou en posant

$$u=\frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{\sin^2(i+r)},$$

ou en observant qu'on a

$$\sin i\cos i+\sin r\cos r=\sin(i+r)\cos(i-r),$$

il faudra multiplier X_0 et Y_0 par

$$\frac{u}{\cos^2(i-r)},\qquad u.$$

Nous aurons donc

$$X=\frac{u}{\cos^2(i-r)}\frac{k_0}{2}\sin(\theta-\varphi)+\frac{u}{\cos^2(i-r)}\frac{h_0}{2}\sin\theta,$$

$$Y=u\frac{k_0}{2}\cos(\theta-\varphi)-u\frac{h_0}{2}\cos\theta.$$

Connaissant ainsi la vibration qui arrive à l'analyseur, on peut calculer la rotation qui rend minimum la lumière

qu'il transmet à l'œil. Avant l'aimantation du miroir l'analyseur donnait l'extinction lorsque sa section principale était dirigée suivant Oy. Pour rendre minimum la lumière qui apparaît lors de l'aimantation, il faut la tourner de droite à gauche, si le courant aimantant a la direction des flèches de la *fig.* 8. Pour calculer cette rotation, prenons deux nouveaux axes Ox_1, Oy_1 inclinés de ξ sur Ox, Oy, et écrivons la composante Y_1. On aura

$$\begin{aligned}
Y_1 &= Y\cos\xi - X\sin\xi \\
&= \frac{u}{2\cos^2(i-r)}\sin\theta\,[k_0\cos\xi\cos^2(i-r)\sin\varphi_0 \\
&\qquad\qquad - k_0\sin\xi\cos\varphi_0 - h_0\sin\xi] \\
&\quad - \frac{u}{2\cos^2(i-r)}\cos\theta\,[h_0\cos\xi\cos^2(i-r) \\
&\qquad\qquad - k_0\cos\xi\cos^2(i-r)\cos\varphi_0 - k_0\sin\xi\sin\varphi_0].
\end{aligned}$$

Y_1 n'est que la vibration que transmet l'analyseur, une fois tourné de l'angle ξ, de droite à gauche. Son intensité, qui est proportionnelle à la somme des carrés des coefficients de $\sin\theta$ et $\cos\theta$, pourra s'écrire

$$\begin{aligned}
\text{I} &= (h_0^2 + k_0^2 - 2h_0k_0\cos\varphi_0)\cos^4(i-r)\cos^2\xi \\
&\quad + (h_0^2 + k_0^2 + 2h_0k_0\cos\varphi_0)\sin^2\xi \\
&\quad - 4h_0k_0\sin\varphi_0\sin\xi\cos\xi\cos^2(i-r).
\end{aligned}$$

Dérivant par rapport à ξ et égalant à zéro, on trouvera la rotation cherchée, qui rend minimum la lumière transmise par l'analyseur. Si nous posons

$$(54)\qquad S = \frac{h_0^2 + k_0^2 - 2h_0k_0\cos\varphi_0}{h_0^2 + k_0^2 + 2h_0k_0\cos\varphi_0},$$

on trouve aisément

$$(55)\qquad \tan 2\xi = \tan\varphi_0\,\frac{(1-S)\cos^2(i-r)}{1-S\cos^4(i-r)}.$$

On trouve d'une manière analogue l'expression de la rotation qui rend minimum la lumière transmise par

l'analyseur, lorsque les vibrations qui arrivent de A en B sont perpendiculaires au plan ABC, et l'on arrive à la formule suivante :

$$(56)\qquad \operatorname{tang} 2\zeta = \operatorname{tang}\varphi_0 \frac{(1-S)\cos^2(i-r)}{\cos^4(i-r)-S}.$$

Si l'on mesure directement les rotations ξ, ζ, qui avec des vibrations incidentes, parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence sur le verre, rendent minimum la lumière, les formules établies permettront de calculer φ_0 et $\rho_0 = \frac{k_0}{h_0}$. En effet, éliminant S entre (55) et (56), on a

$$(57)\qquad \operatorname{tang}\varphi_0 = \frac{\operatorname{tang} 2\xi \operatorname{tang} 2\zeta}{\operatorname{tang} 2\xi + \operatorname{tang} 2\zeta} \frac{1+\cos^4(i-r)}{\cos^2(i-r)};$$

et, éliminant φ_0,

$$(58)\qquad S = \frac{\operatorname{tang} 2\zeta \cos^4(i-r) - \operatorname{tang} 2\xi}{\operatorname{tang} 2\zeta - \operatorname{tang} 2\xi \cos^4(i-r)}.$$

Ainsi l'équation (57) fournit la valeur de φ_0, (58) celle de la quantité auxiliaire S, et enfin (54), dans laquelle on porte les valeurs trouvées de S et φ_0, donne la valeur de ρ_0.

Si l'on ne cherchait qu'une détermination approximative de φ_0, comme k_0 et h_0 diffèrent peu entre eux et que φ_0 est toujours petit, S sera très petit aussi. On aura donc, d'une manière approchée,

$$(59)\ \operatorname{tang} 2\xi = \operatorname{tang}\varphi_0 \cos^2(i-r), \qquad \operatorname{tang} 2\zeta = \operatorname{tang}\varphi_0 \frac{1}{\cos^2(i-r)}$$

et, par conséquent,

$$\operatorname{tang}\varphi_0 = \sqrt{\operatorname{tang} 2\xi \operatorname{tang} 2\zeta}\ [1].$$

---

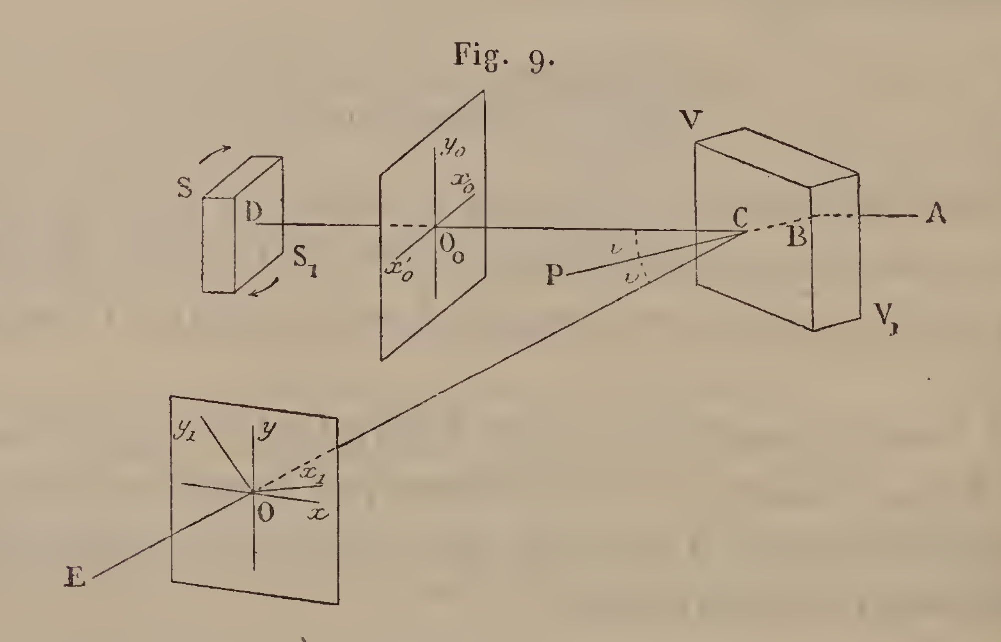
[1] On pourrait démontrer que ces dernières formules sont valables, même lorsque le polariseur ne donne pas exactement des vibrations parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence, pourvu que les deux azimuts des vibrations incidentes soient exactement perpendiculaires entre eux.

Avec ce degré d'approximation, les mesures de i et de r, ou de i et de l'index du verre sont épargnées, et, comme 2ξ, 2ζ sont précisément les doubles rotations telles qu'on les obtient par l'inversion du courant aimantant, on peut dire que la tangente de φ_0 est sensiblement égale à la moyenne géométrique des tangentes de ces doubles rotations On pourra même substituer les arcs aux tangentes et dire que la différence de phase est la moyenne géométrique des deux doubles rotations.

Deuxième cas. — Supposons en deuxième lieu la lame de verre placée de manière que la lumière la traverse avant de se réfléchir sur le miroir d'acier, et se réfléchisse sur elle après.

Le rayon AB (*fig*. 9) provenant du polariseur tombe

Fig. 9.



en B sur le verre sous l'incidence i, se réfracte suivant BC en formant un angle de réfraction r, puis sort du verre suivant CD parallèlement à AB, formant par conséquent un angle DCP $= i$ de réfraction dans l'air. En D le rayon se réfléchit normalement sur le miroir SS_1, suit le chemin DC, enfin se réfléchit en C sur la lame de verre, sous une incidence i, et se dirige suivant CE vers l'analyseur.

Les axes auxquels les vibrations seront rapportées sont tracés dans la *fig*. 9; $O_0x'_0$, O_0y_0 sont les axes pour le rayon

CD qui va tomber sur le pôle réfléchissant, O_0x_0, O_0y_0 sont ceux du rayon DC, et Ox, Oy sont ceux du rayon CE qui traverse l'analyseur.

Soit $\sin\theta$ une vibration dirigée dans le plan DCE et qui se propage de C en D. Après la réflexion sur le miroir aimanté dans le sens des flèches, la vibration aura pour composantes X_0, Y_0 les expressions (8) du premier Mémoire, qu'on a écrites plus haut, et, pour avoir les composantes X, Y de la vibration qui se propage en CE, il faudra multiplier X_0, Y_0 respectivement par

$$\frac{\text{tang}(i-r)}{\text{tang}(i+r)}, \qquad -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \text{ (1)}$$

ou encore, en posant

$$\rho = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)},$$

par

$$\rho\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}, \qquad -\rho.$$

On aura donc

$$X = \rho\frac{k_0}{2}\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}\sin(\theta-\varphi_0) + \rho\frac{h_0}{2}\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}\sin\theta,$$
$$Y = -\rho\frac{k_0}{2}\cos(\theta-\varphi_0) + \rho\frac{h_0}{2}\cos\theta.$$

Avant que le miroir fût aimanté, l'analyseur, placé avec sa section principale en Oy, donnait l'extinction. L'aimantation une fois produite, il faut le tourner, pour rendre minimum la lumière qu'il transmet, d'un angle qu'il s'agit de calculer.

(1) Les signes des deux facteurs résultent de la disposition qu'on a donnée aux axes et de la considération qu'il y a une perte de demi-onde dans la réflexion sur un corps plus réfringent du milieu de départ.

Prenons à cet effet deux nouveaux axes Ox_1, Oy_1, respectivement inclinés sur Ox, Oy de ξ_1; calculons la composante Y_1, la seule qui soit transmise par l'analyseur si on le tourne de l'angle ξ_1, et déterminons ξ_1 de manière à rendre minimum l'intensité de Y_1. L'expression de Y_1 est

$$Y_1 = Y \cos\xi_1 - X \sin\xi_1,$$

et la valeur de ξ_1 qui rend minimum son intensité se trouve être

$$(60)\quad \operatorname{tang} 2\xi_1 = -\operatorname{tang}\varphi_0 \frac{(1-S)\cos(i-r)\cos(i+r)}{\cos^2(i+r) - S\cos^2(i-r)}.$$

D'une manière analogue, si la vibration $\sin\theta$ qui se propage suivant AB est perpendiculaire au plan d'incidence, elle se transformera sur le miroir en une vibration elliptique dont les composantes sont données par les formules (10) du premier Mémoire. Ces composantes prendront les coefficients $\nu \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}$, $-\nu$ en se réfléchissant sur le verre en C, et il sera facile de les calculer. Si alors on trouve, comme précédemment, la rotation ζ_1 dans l'analyseur qui peut rendre minimum la lumière, on a l'expression suivante

$$(61)\quad \operatorname{tang} 2\zeta_1 = -\operatorname{tang}\varphi_0 \frac{(1-S)\cos(i-r)\cos(i+r)}{\cos^2(i-r) - S\cos^2(i+r)}.$$

En mesurant les angles ξ_1, ζ_1, les formules établies permettront de calculer φ_0 et $\rho_0 = \frac{k_0}{h_0}$. En effet, éliminons successivement S et φ_0 entre les équations (60) et (61). On trouve

$$(62)\quad \operatorname{tang}\varphi_0 = -\frac{\operatorname{tang}2\xi_1 \operatorname{tang}2\zeta_1}{\operatorname{tang}2\xi_1 + \operatorname{tang}2\zeta_1} \frac{\cos^2(i-r) + \cos^2(i+r)}{\cos(i-r)\cos(i+r)},$$

$$(63)\quad S = \frac{\operatorname{tang}2\zeta_1 \cos^2(i-r) - \operatorname{tang}2\xi_1 \cos^2(i+r)}{\operatorname{tang}2\zeta_1 \cos^2(i+r) - \operatorname{tang}2\xi_1 \cos^2(i-r)}.$$

L'équation (62) donne la différence de phase φ_0, (63) la

quantité auxiliaire S, et (54), où l'on porte les valeurs trouvées de φ_0 et S, donne le rapport ρ_0.

Les formules (60) et (61) montrent que les rotations de l'analyseur sont dextrogyres si i est moindre que l'angle de polarisation du verre, et lévogyres dans le cas contraire. Mais la valeur de $\tang\varphi_0$ est toujours positive, comme il est naturel, les termes $\tang 2\xi_1 + \tang 2\zeta_1$ et $\cos(i+r)$ ayant toujours des signes contraires.

Dans le cas actuel aussi on peut donner les formules approximatives

(64) $$\tang 2\xi_1 = -\tang\varphi_0 \frac{\cos(i-r)}{\cos(i+r)}, \qquad \tang 2\zeta_1 = -\tang\varphi_0 \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)};$$

d'où

$$\tang\varphi_0 = \sqrt{\tang 2\xi_1 \tang 2\zeta_1}$$

ou simplement

$$\varphi_0 = \sqrt{2\xi_1 2\zeta_1}.$$

Ici encore φ_0 est donc sensiblement égal à la moyenne géométrique des deux doubles rotations mesurées, du moins jusqu'à ce qu'elles soient assez petites.

10. *Comparaison entre les deux dispositions expérimentales qu'on peut adopter pour l'incidence normale.* — Les formules établies dans le n° 9 offrent l'opportunité de cette comparaison.

Si l'on adopte la disposition de la *fig.* 8, comme ont fait tous ceux qui ont étudié le phénomène de Kerr, les doubles rotations 2ξ, 2ζ sont toujours de même ordre de grandeur que φ_0. Prenons en effet les formules (59). L'angle $i-r$ varie avec l'incidence de zéro jusqu'à un maximum correspondant à $i=90°$, qui est complémentaire de l'angle limite. Donc $\cos(i-r)$ varie de 1 à $\frac{1}{n}$, n étant l'index du verre, et $\cos^2(i-r)$ varie de 1 à $\frac{1}{n^2}$. Si l'on fait, par exem-

ple, $n = \frac{3}{2}$, $\cos^2(i - r)$ varie de 1 à $\frac{4}{9}$ et $\frac{1}{\cos^2(i-r)}$ varie de 1 à $\frac{9}{4}$. La double rotation 2ξ, qui est moindre que φ_0, peut tout au plus devenir moitié environ de φ_0, et la double rotation 2ζ, qui est toujours plus grande que φ_0, peut tout au plus en devenir double à peu près.

Généralement 2ξ et 2ζ diffèrent peu de φ_0, et d'autant moins que l'angle i est plus petit. Pour $i = 45°$, on trouve

$$\tang 2\xi = 0{,}916 \tang\varphi_0, \qquad \tang 2\zeta = 1{,}092 \tang\varphi_0.$$

La disposition ordinaire, celle de la *fig.* 8, a donc l'avantage de fournir des rotations doubles qui diffèrent toujours peu de ce qu'elles seraient si l'on pouvait se passer de la lame de verre.

Les formules (64), relatives à l'autre manière de placer le verre, indiquée par la *fig.* 9, montrent que $\tang 2\xi_1$ est numériquement plus grand que $\tang\varphi_0$ et $\tang 2\zeta_1$ plus petit. Pendant donc que dans l'autre cas la rotation était amplifiée par le verre lorsque les vibrations incidentes étaient perpendiculaires au plan d'incidence et diminuée lorsque les vibrations avaient la direction parallèle au même plan, c'est le contraire qui a lieu ici. De plus, dans le cas actuel, le rapport entre $\tang 2\xi$ et $\tang\varphi_0$, qui est approximativement $-\frac{\cos(i-r)}{\cos(i+r)}$, croît avec l'incidence. Si dans (60) et (61) nous posons $i + r = 90°$, on obtient $\tang 2\xi_1 = 0$, $\tang 2\zeta_1 = 0$. Les vraies valeurs de ξ_1 et ζ_1 sont respectivement $90°$ et $0°$; car, lorsque l'angle i est celui de polarisation, le verre ne réfléchit que des vibrations perpendiculaires au plan d'incidence.

La disposition de la *fig.* 9 fournit donc des mesures très différentes en quelques cas de celles que l'on obtiendrait si l'on pouvait expérimenter sans la lame de verre. La rotation est réduite beaucoup si les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, et très ampli-

fiée si elles sont parallèles à ce plan. Avec les formules données on pourra toujours calculer la valeur de φ_0.

On pourrait peut-être recourir à la disposition de la *fig.* 9, en prenant pour i une valeur peu différente de l'angle de polarisation, et faisant usage d'une forte lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, pour mettre en évidence le phénomème de Kerr avec des corps qui la produisent seulement dans un petit degré, ou généralement pour mettre en évidence quelque petite rotation des vibrations. Si l'on mesure avec exactitude l'angle i, on pourra toujours calculer la vraie valeur de la rotation. Mais, en dehors de cela, la disposition de la *fig.* 8 est préférable, pour étudier le phénomème de Kerr à l'incidence normale, particulièrement si l'on donne à i une valeur très petite; car, si i est suffisamment petit, les deux doubles rotations 2ξ et 2ζ sont sensiblement égales à φ_0.

IV. — Théorie des réflexions multiples, sur deux poles opposés et parallèles.

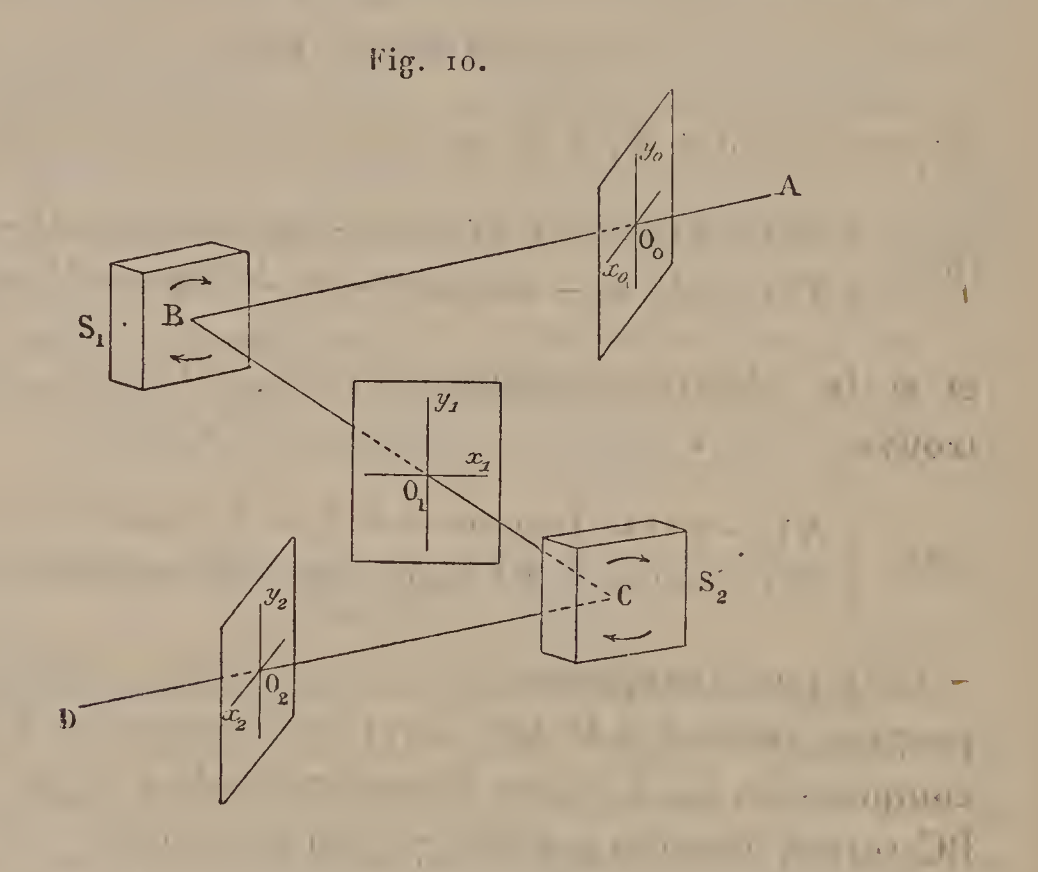
11. *Formules relatives aux réflexions multiples.* — Pour compléter notre théorie, il faut établir des formules relatives à un rayon polarisé qui se réfléchisse successivement sur deux miroirs d'acier parallèles, placés sur les deux pôles opposés de l'électro-aimant, ce qui a lieu dans la disposition expérimentale décrite dans le n° 14 du premier Mémoire.

Comme toujours, les composantes de la vibration incidente et de celle réfléchie, après chaque réflexion, seront prises suivant deux axes tracés sur un plan normal au rayon, et dirigés de telle sorte, qu'en recevant dans l'œil le rayon, l'axe des x soit dans le plan d'incidence et dirigé vers la droite, et l'axe des y soit dirigé de bas en haut, précisément comme on le voit dans la *fig.* 10 pour le cas de deux réflexions. Dans cette figure les flèches indiquent la direction du courant aimantant; AB est le rayon inci-

dent, BC le rayon après une première réflexion sur le miroir S_1, CD le rayon après une deuxième réflexion sur S_2.

Les composantes de la vibration sur le rayon BC sont données, ou par les formules (7), ou par (9) ou par (11), suivant que la vibration incidente $\sin\theta$ est dirigée ou suivant $O_0 x_0$, ou suivant $O_0 y_0$, ou suivant une direction

Fig. 10.



qui fait avec $O_0 x_0$ l'angle ω. Il s'agit de trouver les composantes suivant $O_2 x_2$, $O_2 y_2$ de la vibration qui se propage sur CD, et à cet effet il est nécessaire de généraliser d'abord les formules (7) et (9).

Les formules (7) sont relatives à une vibration incidente $x_0 = \sin\frac{2\pi t}{T} = \sin\theta$. Si la vibration incidente est $x_0 = A\sin(\theta - \alpha)$, en opérant comme pour trouver les formules (7), on obtient pour les composantes X, Y de la vibration réfléchie les expressions suivantes :

$$(65)\quad \left\{\begin{array}{l} X(1+p^2) = Ak\sin(\theta-\alpha-\varphi) + Ahp^2\sin(\theta-\alpha), \\ Y(1+p^2) = Akp\cos(\theta-\alpha-\varphi) - Ahp\cos(\theta-\alpha); \end{array}\right.$$

et si la vibration incidente est $x_0 = A\cos(\theta - \alpha)$, comme il suffit de changer α en $\alpha - \frac{\pi}{2}$ dans les formules du cas précédent, on trouve

$$(66)\quad \begin{cases} X(1+p^2) = Ak\cos(\theta-\alpha-\varphi) + Ahp^2\cos(\theta-\alpha), \\ Y(1+p^2) = -Akp\sin(\theta-\alpha-\varphi) + Ahp\sin(\theta-\alpha). \end{cases}$$

D'une manière analogue, pour une vibration incidente

$$y_0 = B\sin(\theta - \beta),$$

les composantes X, Y de la vibration réfléchie sont

$$(67)\quad \begin{cases} X(1+p^2) = -Bhp\cos(\theta-\beta) + Bkp\cos(\theta-\beta-\varphi), \\ Y(1+p^2) = -Bh\sin(\theta-\beta) - Bkp^2\sin(\theta-\beta-\varphi); \end{cases}$$

et si la vibration incidente est $y_0 = B\cos(\theta - \beta)$, on trouve

$$(68)\quad \begin{cases} X(1+p^2) = Bhp\sin(\theta-\beta) - Bkp\sin(\theta-\beta-\varphi), \\ Y(1+p^2) = -Bh\cos(\theta-\beta) - Bkp^2\cos(\theta-\beta-\varphi). \end{cases}$$

Cela posé, supposons que la vibration incidente qui se propage suivant AB soit exprimée par $x_0 = \sin\theta$. Les composantes X_1, Y_1 de la vibration qui se propage suivant BC seront données par les (7); on aura donc

$$X_1 = \frac{k}{1+p^2}\sin(\theta-\varphi) + \frac{hp^2}{1+p^2}\sin\theta,$$
$$Y_1 = \frac{kp}{1+p^2}\cos(\theta-\varphi) - \frac{hp}{1+p^2}\cos\theta.$$

Ces deux composantes pourront être considérées comme quatre vibrations incidentes qui tombent sur le miroir S_2, deux d'entre elles dirigées suivant O_1x_1 et représentées par les deux termes de la valeur de X_1 et les deux autres dirigées suivant O_1y_1 et représentées par les deux termes de Y_1. A ces quatre vibrations on pourra appliquer les formules qu'on vient d'établir, après avoir changé les

signes à p, parce que le pôle S_2 est de nom contraire au pôle S_1.

On obtiendra ainsi, après réductions, les formules suivantes :

$$X_2 = \frac{k^2}{1+p^2}\sin(\theta - 2\varphi) + \frac{h^2 p^2}{1+p^2}\sin\theta,$$

$$Y_2 = -\frac{k^2 p^2}{1+p^2}\cos(\theta - 2\varphi) + \frac{h^2 p}{1+p^2}\cos\theta.$$

D'une manière analogue, si le rayon CD rencontre de nouveau le miroir S_1 et y subit une troisième réflexion, on trouve, pour les composantes de la vibration réfléchie, les expressions suivantes

$$X_3 = \frac{k^3}{1+p^2}\sin(\theta - 3\varphi) + \frac{h^3 p^2}{1+p^2}\sin\theta,$$

$$Y_3 = \frac{k^3 p}{1+p^2}\cos(\theta - 3\varphi) - \frac{h^3 p^2}{1+p^2}\cos\theta,$$

et ainsi de suite.

La loi de formation successive des expressions de X_1, X_2, X_3, ..., et de Y_1, Y_2, Y_3, ..., apparaît d'une manière évidente, et l'on peut écrire les composantes X_m, Y_m de la vibration réfléchie après m réflexions, la vibration incidente étant $x_0 = \sin\theta$, comme il suit :

$$(69)\quad \begin{cases} X_m = \dfrac{k^m}{1+p^2}\sin(\theta - m\varphi) + \dfrac{h^m p^2}{1+p^2}\sin\theta, \\ Y_m = \left[-\dfrac{k^m p}{1+p^2}\cos(\theta - m\varphi)\ \dfrac{h^m p}{1+p^2}\cos\theta\right](-1)^m. \end{cases}$$

Opérant d'une manière tout à fait semblable pour le cas d'une vibration incidente perpendiculaire au plan d'incidence, et représentée par $y_0 = \sin\theta$, on trouve pour les composantes de la vibration après m réflexions

$$(70)\quad \begin{cases} X_m = -\dfrac{h^m p}{1+p^2}\cos\theta + \dfrac{k^m p}{1+p^2}\cos(\theta - m\varphi), \\ Y_m = \left[\dfrac{h^m}{1+p^2}\sin\theta + \dfrac{k^m p^2}{1+p^2}\sin(\theta - m\varphi)\right](-1)^m. \end{cases}$$

Enfin, si la vibration incidente $\sin\theta$ fait un angle ω avec l'axe $O_0 x_0$, on trouve, pour les composantes de la vibration, après m réflexions,

$$(71)\quad \left\{\begin{aligned} X_m = {} & \frac{k^m}{1+p^2}\cos\omega\sin(\theta - m\varphi) + \frac{h^m p^2}{1+p^2}\cos\omega\sin\theta \\ & - \frac{h^m p}{1+p^2}\sin\omega\cos\theta + \frac{k^m p}{1+p^2}\sin\omega\cos(\theta - m\varphi), \\ Y_m = {} & \Big[-\frac{h^m p}{1+p^2}\cos\omega\cos(\theta - m\varphi) \\ & + \frac{h^m p}{1+p^2}\cos\omega\cos\theta + \frac{h^m}{1+p^2}\sin\omega\sin\theta \\ & + \frac{k^m p^2}{1+p^2}\sin\omega\sin(\theta - m\varphi)\Big](-1)^m. \end{aligned}\right.$$

Les formules (69), (70), (71) tiennent la place des formules (7), (9), (11) si, au lieu d'une seule réflexion, le rayon polarisé se réfléchit m fois entre deux pôles opposés parallèles.

12. *Propriétés du dernier rayon réfléchi.* — Ayant ainsi établi les formules générales, étudions rapidement les principales propriétés du dernier rayon réfléchi.

Il est facile de prévoir que les mêmes propriétés qu'on a démontrées, pour une seule réflexion, sont valables aussi pour un rayon qui s'est réfléchi plusieurs fois; car on passe du premier cas au second en changeant h, k et φ en h^m, k^m, et $m\varphi$, et en changeant le signe de la composante normale au plan d'incidence lorsque m est pair. Considérons d'abord les réflexions à l'incidence normale.

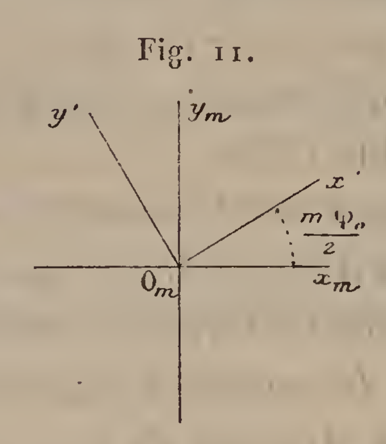
Si dans (69) on pose $p = 1$, φ_0 à la place de φ, et h_0, k_0 à la place de h, k, nous obtiendrons les formules relatives aux réflexions multiples sous l'incidence normale :

$$X_{m_0} = \frac{k_0^m}{2}\sin(\theta - m\varphi_0) + \frac{h_0^m}{2}\sin\theta,$$

$$Y_{m_0} = \left[-\frac{k_0^m}{2}\cos(\theta - m\varphi_0) + \frac{h_0^m}{2}\cos\theta\right](-1)^m.$$

Pour voir comment cette vibration elliptique est placée, supposons d'abord m impair, et prenons deux nouveaux axes inclinés sur les axes primitifs d'un angle égal à $\frac{m\varphi_0}{2}$. Soient (*fig.* 11) $O_m x_m$, $O_m y_m$ les axes primitifs, pris,

Fig. 11.



comme toujours, sur un plan normal au rayon, $O_m x'$, $O_m y'$ les axes nouveaux. Les nouvelles composantes X′, Y′ seront

$$X' = X_{m_0} \cos\frac{m\varphi_0}{2} + Y_{m_0} \sin\frac{m\varphi_0}{2},$$

$$Y' = Y_{m_0} \cos\frac{m\varphi_0}{2} - X_{m_0} \sin\frac{m\varphi_0}{2}.$$

Mettant pour X_{m_0}, Y_{m_0} leurs valeurs, on trouve, après réduction,

$$X' = \frac{h_0^m + k_0^m}{2} \sin\left(\theta - \frac{m\varphi_0}{2}\right),$$

$$Y' = -\frac{h_0^m - k_0^m}{2} \cos\left(\theta - \frac{m\varphi_0}{2}\right).$$

Ce sont évidemment les composantes d'une vibration elliptique suivant les axes de l'ellipse.

Si m est pair, il faut prendre les axes nouveaux en changeant le signe de l'angle $\frac{m\varphi_0}{2}$, ce qui paraît bien naturel si l'on observe la *fig.* 10. On trouve alors deux expressions pour X′ et Y′ qui ne diffèrent des précédentes que par le signe de Y′. On peut donc, pour les deux cas, énoncer que :

Après m réflexions à l'incidence normale entre des pôles opposés et parallèles, la vibration réfléchie est elliptique, et son grand axe fait avec la direction de la vibration incidente un angle $\frac{m\varphi_0}{2}$, *pris en sens contraire du courant aimantant.*

La rotation de l'analyseur nécessaire pour rendre minimum la lumière qu'il transmet, ou pour compenser autant qu'il est possible l'effet de l'aimantation, croît donc proportionnellement à m. La double rotation qu'on obtient par l'inversion du courant est égale à $m\varphi_0$.

Il est facile encore de voir que *le sens dans lequel l'ellipse est parcourue par la particule vibrante est opposé au sens des courants d'Ampère du pôle où la dernière réflexion a eu lieu, c'est-à-dire opposé au sens du courant aimantant, considéré dans l'espace.* Le rapport des axes de l'ellipse est, en valeur absolue, $\frac{h_0^m - k_0^m}{h_0^m + k_0^m}$ et, posant $\rho_0 = \frac{k_0}{h_0}$,

$$\frac{1 - \rho_0^m}{1 + \rho_0^m}.$$

Ce rapport croît avec m, car étant $\rho_0 < 1$, ρ_0^m diminue lorsque m croît. En augmentant donc le nombre des réflexions, la vibration réfléchie s'ouvre de plus en plus et tend à devenir circulaire; mais, pour qu'elle devienne telle, il faut un nombre infini de réflexions.

Il est facile aussi d'appliquer au cas des réflexions multiples ce qu'on a démontré dans le n° 30 du premier Mémoire, sur la réflexion d'un rayon elliptique. En particulier, *si le rayon incident est elliptique, il l'est aussi en général après les m réflexions, mais son grand axe a tourné de* $\frac{m\varphi_0}{2}$ *en sens contraire du courant.* On peut énoncer aussi que, *si le rayon elliptique incident est de même sens que le courant* [1] *et que le rapport des axes*

---

[1] On doit entendre ici : de même sens dans l'espace. Si le courant est

soit égal à $\frac{1-\rho_0^m}{1+\rho_0^m}$, *après m réflexions, il devient à vibrations rectilignes.*

Passons à présent aux réflexions obliques sur deux pôles parallèles, les seules qu'on puisse réaliser facilement.

La loi générale de réciprocité, démontrée dans le n° 4 du présent Mémoire, est valable, sauf un changement de signe, pour un nombre quelconque m de réflexions. La démonstration se fait exactement comme pour le cas d'une seule réflexion, en ayant soin de prendre l'angle γ de la *fig.* 2 à la droite de Oy et l'angle ω de la *fig.* 3 au-dessous de l'axe Ox, lorsque m est pair. Dans l'hypothèse de m pair, les deux déplacements réciproques des nicols donnent deux vibrations émergentes égales et de signes contraires. L'énoncé de la loi de réciprocité est donc le suivant : *Si, après avoir orienté le polariseur de manière qu'il donne des vibrations dirigées dans le plan d'incidence, et l'analyseur de manière à produire l'extinction avant l'action du courant, on tourne le polariseur d'un angle* ω *et l'analyseur d'un angle* γ, *on a un effet identique (sauf changement de signe pour m pair) que si on tourne le polariseur de l'angle* $\pm\gamma$ *et l'analyseur de l'angle* $\pm\omega$, *en partant des orientations des deux nicols, orthogonales aux précédentes. Le signe + doit être pris lorsque m est impair et le signe — dans le cas contraire.*

Après avoir orienté le polariseur dans un des deux azimuts principaux et avoir tourné l'analyseur à l'extinction, on ferme le courant : on pourra alors compenser partiellement l'effet de l'aimantation par une rotation du polariseur, ou par une de l'analyseur, c'est-à-dire qu'en tournant l'un ou l'autre des deux nicols, on pourra diminuer le plus

---

dextrogyre sur le pôle S_1 (*fig.* 10), le rayon incident, vu de manière à le recevoir dans l'œil, devra être un rayon lévogyre.

possible la lumière apparue au moment de l'aimantation. Appelant encore ici ω_1 la rotation de l'analyseur et ω_2 celle du polariseur, lorsque les vibrations incidentes sont dans le plan d'incidence (rotations qui, en vertu de la loi de réciprocité, sont respectivement égales, en valeur absolue, à celles du polariseur ou de l'analyseur, en partant de vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence), on a les formules suivantes, analogues à (17) et à (19), et qui se démontrent d'une manière semblable :

$$(72)\quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tang} 2\omega_1 &= \frac{2(-1)^{m+1} h^m k^m p (1+p^2) \sin m\varphi}{(k^{2m} - h^{2m}p^2)(1-p^2) + 4h^m k^m p^2 \cos m\varphi}, \\ \operatorname{tang} 2\omega_2 &= \frac{2h^m k^m p (1+p^2) \sin m\varphi}{(h^{2m} - k^{2m}p^2)(1-p^2) + 4h^m k^m p^2 \cos m\varphi} \text{ [1]}. \end{aligned} \right.$$

Si le nombre des réflexions m n'est pas trop grand ni trop grande l'incidence, de manière que $m\varphi$ n'arrive pas à $\frac{\pi}{2}$, les deux rotations ω_1, ω_2 ne s'annulent ni ne changent de signe. Dans tous les cas on a encore $\omega_2 < \omega_1$ en valeur absolue; et l'intensité minimum obtenue avec ω_2 est plus grande que celle obtenue avec ω_1, précisément comme dans le cas d'une seule réflexion.

Examinons en dernier lieu le cas des vibrations réfléchies rectilignes. Appelons encore ici α_0, β_0, les angles que font avec les deux axes les vibrations incidentes capables de donner après m réflexions des vibrations rectilignes, et α, β, les angles de ces vibrations réfléchies avec leurs axes respectifs. Appelons T_m, U_m, V_m ce que devien-

---

(1) En partant de vibrations perpendiculaires au plan d'incidence et appelant ω'_1 la rotation du polariseur et ω'_2 celle de l'analyseur, qui séparément rendent minimum la lumière qui apparaît lors de la fermeture du courant, on aurait pour $\operatorname{tang} 2\omega'_1$ et $\operatorname{tang} 2\omega'_2$ les mêmes expressions (72), seulement le coefficient $(-1)^{m+1}$ serait dans la deuxième formule. Par conséquent, si m est impair, on a $\omega'_1 = \omega_1$, $\omega'_2 = \omega_2$; si au contraire m est pair, on a $\omega'_1 = -\omega_1$, $\omega'_2 = -\omega_2$.

nent T, U, V de (39), lorsqu'on change h, k, φ en h^m, k^m, $m\varphi$. En raisonnant de la même manière que pour arriver aux formules (42) et (43), on trouve, abstraction faite des signes,

$$(73)\quad \begin{cases} \operatorname{tang}\alpha_0 = \operatorname{tang}\beta = \dfrac{T_m - \sqrt{T_m^2 - 4U_m V_m}}{2V_m}, \\ \operatorname{tang}\alpha\ = \operatorname{tang}\beta_0 = \dfrac{-T_m + \sqrt{T_m^2 - 4U_m V_m}}{2U_m}. \end{cases}$$

Avec les formules (72) et (73), en opérant comme dans le n° 7, on peut exprimer p, φ et $\rho = \dfrac{k}{h}$ en fonction de α_0, α, ω_1, ω_2. On a ainsi un moyen de déterminer p, φ et ρ par de simples mesures de rotation. Mais, selon l'incidence et le nombre de réflexions, le radical de (73) sera ou non réel, c'est-à-dire que les vibrations réfléchies rectilignes seront ou non possibles.

La méthode du n° 8 est valable aussi dans le cas actuel.

Si, pour des valeurs données de m et de l'incidence, on a $U_m = 0$, il y aura une incidence singulière, analogue à celle qu'on a indiquée avec la même dénomination dans le cas d'une seule réflexion.

De tout ce qu'on a exposé sur les réflexions multiples on peut conclure, qu'on pourra adopter cette disposition expérimentale pour étudier le phénomène de Kerr, et que les mesures, qui généralement sont amplifiées, pourront être traitées souvent comme celles qu'on aurait exécutées avec une seule réflexion. Cela permettra peut-être dans l'avenir l'étude du phénomène de Kerr, avec des corps qui ne le produisent que d'une manière très faible.

V. — Application de la théorie a un corps transparent.

13. *Différences entre la réflexion sur des corps transparents et sur les métaux.* — Les deux vibrations compo-

santes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan d'incidence, dans lesquelles on peut décomposer la vibration incidente qui tombe obliquement sur un corps transparent, diminuent d'amplitude dans un degré différent, comme pour la réflexion métallique; mais les corps transparents diffèrent des métaux en ce que la différence de phase entre les deux composantes, au lieu de varier lentement de zéro à π lorsque l'incidence varie de 0° à 90°, conserve une valeur sensiblement nulle jusque près de l'incidence de polarisation, varie rapidement de zéro à π aux environs de cette incidence en prenant pour l'incidence de polarisation la valeur $\frac{\pi}{2}$, puis conserve sensiblement la valeur π jusqu'à l'incidence de 90°. En outre, la diminution d'amplitude de la composante dirigée dans le plan d'incidence est beaucoup plus forte pour les corps transparents (pour lesquels, suivant la théorie de Fresnel, la composante même s'annule pour l'incidence de polarisation) que pour les métaux.

Les corps transparents se comportent donc comme les métaux, pour des incidences proches de celle de polarisation, et donnent comme les métaux la polarisation elliptique; tandis que, pour toutes les autres incidences, on peut admettre qu'il se produit seulement une rotation de la vibration incidente, due à la diminution différente d'amplitude des composantes prises suivant les azimuts principaux.

Nous supposerons donc, par analogie, que lorsque la lumière polarisée se réfléchit sur une lame transparente placée sur le pôle d'un aimant, la différence de phase entre les deux rayons elliptiques réciproques, dans lesquels se décompose la vibration incidente, soit nulle jusqu'à une incidence un peu inférieure à celle de polarisation, et égale à π à partir d'une incidence un peu supérieure à celle de polarisation jusqu'à l'incidence rasante.

Les formules établies pour la réflexion sur le pôle métallique pourront servir pour un corps transparent et pour des incidences proches de celle de polarisation. Pour les incidences plus petites, on pourra poser $\varphi = 0$ dans les formules et, pour les incidences plus grandes, poser $\varphi = \pi$. Voyons donc comment les formules se modifient dans les deux cas, et à quelles propriétés elles conduisent.

14. *Incidences plus petites que celle de polarisation.* — Les formules (7) et (9), qui donnent les composantes de la vibration réfléchie lorsque l'incidente fait un angle égal à zéro ou à $\frac{\pi}{2}$ avec le plan d'incidence, se transforment dans les suivantes, que nous indiquerons avec les mêmes numéros avec un indice :

$$(7_1)\qquad \begin{cases} X = \dfrac{k + hp^2}{1 + p^2} \sin\theta, \\[2mm] Y = -p\,\dfrac{h - k}{1 + p^2} \cos\theta; \end{cases}$$

$$(9_1)\qquad \begin{cases} X = -p\,\dfrac{h - k}{1 + p^2} \cos\theta, \\[2mm] Y = -\dfrac{h + kp^2}{1 + p^2} \sin\theta. \end{cases}$$

Ces formules montrent de suite que, lorsque la vibration incidente est orientée dans un des deux azimuts principaux, c'est-à-dire ou dirigée suivant le plan d'incidence (7_1) ou perpendiculairement à ce plan (9_1), le rayon réfléchi est elliptique, mais avec les axes de l'ellipse dans les deux directions principales, c'est-à-dire avec un des axes dans le plan d'incidence. L'aimantation n'a donc d'autre effet que de rendre elliptique le rayon réfléchi et ne produit pas de rotation; en d'autres termes, si le rayon réfléchi est reçu dans un nicol analyseur, tourné à l'extinction avant l'aimantation, la lumière qui apparaît lorsqu'on ferme le courant est accrue en tournant l'analyseur dans un sens

ou dans l'autre. La même chose doit se dire pour le polariseur. Cela résulte enfin du fait que ω_1 et ω_2 des formules (17) et (19) (*voir* n° 4), deviennent nulles pour $\varphi = 0$.

Ces phénomènes, propres à toutes les incidences de 0° jusqu'à une incidence peu inférieure à celle de polarisation (et aussi au delà de celle-ci, comme on verra dans le numéro suivant), est précisément ce que, contrairement aux résultats des expériences, devrait avoir lieu lors de la réflexion normale sur le pôle de fer, suivant la théorie de M. Fitzgerald.

La loi de réciprocité reste vraie naturellement, et l'on pourrait la démontrer en raisonnant comme dans le n° 4.

Voyons, à présent, s'il est possible d'orienter la vibration incidente de manière que la vibration réfléchie soit rectiligne au lieu d'être elliptique.

Pour $\varphi = 0$ les (39) donnent

$$(39_1)\qquad \begin{cases} T = 0, \\ U = -p(h-k)(k+hp^2), \\ V = -p(h-k)(h+kp^2). \end{cases}$$

Or, étant $k < h$ et p positif et $\gtrless 1$, les quantités U et V sont toutes les deux négatives. Il s'ensuit que les formules (42) et (43), qui donnent les angles α_0, β_0 qu'une vibration incidente doit faire avec l'axe O_0x_0 ou avec l'axe O_0y_0 pour que la vibration réfléchie soit rectiligne, et les angles α, β, que cette dernière fait avec Ox et Oy, qui deviennent pour le cas actuel

$$(42_1)\qquad \operatorname{tang}\alpha_0 = \frac{-\sqrt{-4UV}}{2V}, \qquad \operatorname{tang}\alpha = \frac{\sqrt{-4UV}}{2U},$$

$$(43_1)\qquad \operatorname{tang}\beta_0 = \frac{\sqrt{-4UV}}{2U}, \qquad \operatorname{tang}\beta = \frac{-\sqrt{-4UV}}{2V},$$

fournissent, pour les quatre tangentes, des expressions imaginaires. Cela montre qu'il n'existe pas d'orientation pour

la vibration incidente, pour laquelle la vibration réfléchie soit rectiligne au lieu d'être elliptique.

Les angles ω_1 et ω_2 étant nuls et les angles α_0, α étant imaginaires, on ne peut pas appliquer les méthodes données dans les n°s 7 et 8 pour la détermination des constantes, qui se réduisent ici à deux, p et ρ.

Pour déterminer ces deux quantités à une incidence quelconque, il faudrait mesurer le rapport R_1 entre le petit et le grand axe de l'ellipse réfléchie, lorsque la vibration incidente est dans le plan d'incidence, et le rapport analogue R_2 lorsque la vibration incidente est perpendiculaire à ce plan. On aurait alors les deux équations

$$R_1 = \frac{-p(h-k)}{k+hp^2}, \qquad R_2 = \frac{p(h-k)}{h+kp^2},$$

pour calculer p et ρ.

Les formules données dans le Chapitre précédent sont, elles aussi, applicables ici, et font connaître les effets qu'on obtient en plaçant deux lames transparentes sur les pôles opposés parallèles d'un électro-aimant, et en faisant réfléchir le rayon polarisé m fois alternativement sur les deux lames. L'ellipticité du rayon réfléchi devient de plus en plus grande lorsque le nombre des réflexions croît.

En effet, soit $x_0 = \sin\theta$ la vibration incidente. Après m réflexions, on tire de (69) pour les composantes de la vibration réfléchie

$$(69_1) \quad \left\{ \begin{aligned} X_m &= \frac{k^m + h^m p^2}{1+p^2} \sin\theta, \\ Y_m &= (-1)^m p \frac{h^m - k^m}{1+p^2} \cos\theta. \end{aligned} \right.$$

Le rapport entre le petit et le grand axe de l'ellipse est

$$\frac{(-1)^m p (h^m - k^m)}{k^m + h^m p^2}$$

ou encore

$$\frac{(-1)^m p (1 - \rho^m)}{\rho^m + p^2}.$$

Or, étant $\rho < 1$, on aura successivement

$$\rho^m < \rho, \qquad p^2 + \rho^m < p^2 + \rho;$$

$$1 - \rho^m > 1 - \rho, \qquad \frac{1 - \rho^m}{p^2 + \rho^m} > \frac{1 - \rho}{p^2 + \rho}.$$

Donc, abstraction faite des signes, le rapport des axes est plus grand pour m réflexions que pour une seule. De plus, si ρ est peu différent de l'unité, comme cela a lieu aux petites incidences, le rapport des axes de l'ellipse, après m réflexions, est sensiblement m fois celui des axes de l'ellipse après une réflexion seule.

Les phénomènes sont évidemment jusqu'ici beaucoup plus simples lorsque le pôle réfléchissant est un corps transparent, au lieu d'un métal. On va voir qu'aux incidences plus grandes que celle de polarisation, les phénomènes sont un peu moins simples.

15. *Incidences plus grandes que celle de polarisation.* Dans le cas actuel, il faut poser $\varphi = \pi$ dans les formules (7), (9). Elles se transforment dans les suivantes :

$$(7_2) \qquad \begin{cases} X = \dfrac{hp^2 - k}{1 + p^2} \sin\theta, \\ Y = -p \dfrac{h + k}{1 + p^2} \cos\theta; \end{cases}$$

$$(9_2) \qquad \begin{cases} X = -p \dfrac{h + k}{1 + p^2} \cos\theta, \\ Y = \dfrac{kp^2 - h}{1 + p^2} \sin\theta. \end{cases}$$

On voit par ces formules que, même pour les incidences plus grandes que celle de polarisation, l'ellipse réfléchie a un de ses axes dans le plan d'incidence, lorsque la vibration incidente est ou parallèle ou perpendiculaire à ce plan.

Ici encore ω_1 et ω_2 sont nuls, et la loi de réciprocité est applicable.

Mais le cas actuel diffère du précédent en ce que, au delà d'une certaine incidence, des vibrations réfléchies rectilignes deviennent possibles.

Les formules (39) deviennent en effet, pour $\varphi = \pi$,

$$(39_2) \quad \left\{ \begin{aligned} T &= 0, \\ U &= p(h+k)(k-hp^2), \\ V &= p(h+k)(kp^2-h). \end{aligned} \right.$$

Étant $k < h$, $p < 1$, V est certainement négatif; mais U peut vraisemblablement être positif ou négatif suivant l'incidence; car cette quantité, qui est négative près de l'angle de polarisation, est positive pour les incidences très grandes, pour lesquelles p devient très petit. Il y aura donc une incidence, que nous appellerons encore incidence *singulière*, pour laquelle $U = 0$ ou $p^2 = \frac{k}{h}$ et, entre cette incidence et celle de 90°, $U > 0$. Cela établi, (42) et (43) pour $\varphi = \pi$ se transforment dans les formules (42_1), (43_1) écrites plus haut; mais, pour les incidences plus grandes que l'incidence singulière, U étant positif, le radical est réel. En tenant compte que U et $-V$ sont des quantités positives pour ces incidences, les valeurs (42_1), (43_1) peuvent s'écrire, en posant pour un moment $V' = -V$,

$$(42_2) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tang}\alpha_0 &= \frac{\sqrt{4UV'}}{2V'} = \frac{\sqrt{U}}{\sqrt{V'}} = \frac{\sqrt{U}}{\sqrt{-V}}, \\ \operatorname{tang}\alpha \; &= \frac{\sqrt{4UV'}}{2U'} = \frac{\sqrt{V'}}{\sqrt{U}} = \frac{\sqrt{-V}}{\sqrt{U}}; \end{aligned} \right.$$

$$(43_2) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tang}\beta_0 &= \frac{\sqrt{-V}}{\sqrt{U}}, \\ \operatorname{tang}\beta \; &= \frac{\sqrt{U}}{\sqrt{-V}}. \end{aligned} \right.$$

Les angles $\alpha_0 = \beta$ et $\alpha = \beta_0$ sont donc complémentaires, et comme $U < -V$, car U et $-V$ peuvent s'écrire comme suit,

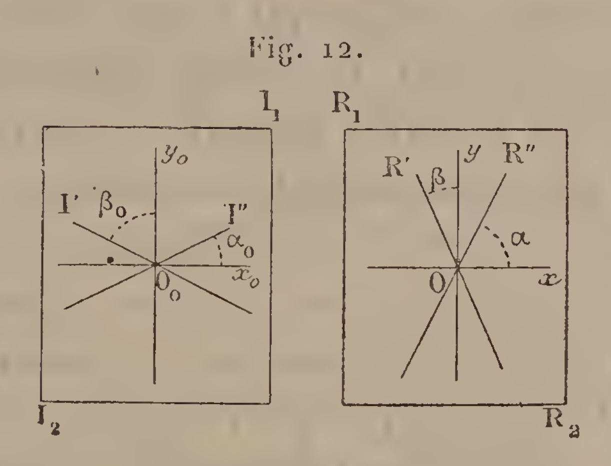
$$U = \frac{p}{2}(1 - p^2)(h + k)^2 - \frac{p}{2}(1 + p^2)(h^2 - k^2),$$

$$-V = \frac{p}{2}(1 - p^2)(h + k)^2 + \frac{p}{2}(1 + p^2)(h^2 - k^2),$$

on aura $\tang\alpha_0 < \tang\beta_0$, et $\tang\beta < \tang\alpha$.

Les orientations I′, I″ de la vibration incidente pour lesquelles la vibration réfléchie est rectiligne, et les orientations correspondantes R′, R″ de cette vibration réfléchie, seront disposées par rapport aux axes comme le montre la *fig.* 12, dans laquelle les angles de I′ et I″ avec le plan

Fig. 12.



d'incidence, et ceux de R′ et R″ avec la perpendiculaire à ce plan sont tous égaux.

Pour l'incidence singulière $U = 0$, I′ et I″ coïncident entre eux et avec l'axe $O_0 x_0$, pendant que R′ et R″ coïncident avec Oy. Pour cette incidence donc, une vibration incidente dirigée dans le plan d'incidence donne une vibration réfléchie rectiligne et dirigée perpendiculairement au même plan. Il se produit donc une rotation de 90°, ce qui ne doit pas étonner, car les corps transparents donnent par simple réflexion, aux incidences proches de celle de polarisation, des rotations qui peuvent précisément arriver jusqu'à 90°, et cela à cause de la petitesse de k. Par

exemple, une vibration incidente inclinée de ω sur le plan d'incidence, et qui se réfléchit sous l'incidence de polarisation sur un corps transparent placé dans les conditions ordinaires, donne une vibration réfléchie perpendiculaire au plan d'incidence, quel que soit ω; même s'il est très petit.

Pour les incidences plus grandes que celle de polarisation, on pourrait déterminer p et ρ, comme pour celles qui sont plus petites, par des mesures du rapport des axes des vibrations réfléchies, obtenues avec des vibrations incidentes dirigées suivant les deux azimuts principaux.

Enfin par des réflexions successives on augmente les effets, comme dans les cas précédents, et il suffit de changer h et k en h^m, k^m dans les formules propres à une seule réflexion pour avoir celles qui représentent les phénomènes pour m réflexions. On reconnaîtra aisément que, si m est pair, U_m est toujours négatif, et par conséquent on n'a jamais de vibrations réfléchies rectilignes.

Les formules données dans ce Chapitre sont fondées sur une analogie et auraient besoin, par conséquent, de la sanction de l'expérience; mais on ne pourra les vérifier que lorsqu'on trouvera un corps transparent doué d'un pouvoir rotatoire magnétique comparable à celui du fer; ou lorsqu'on sera en possession des moyens nécessaires pour mettre en évidence des rotations de petites fractions de minute. Les corps connus, avec les moyens actuels de recherches, ne donneraient que des effets si petits qu'ils échapperaient à l'observation; du moins en admettant entre les coefficients h_0 et k_0 relatifs à l'incidence normale, et les indices de réfraction des rayons circulaires à l'intérieur du corps considéré, la relation établie par la théorie de Fresnel.

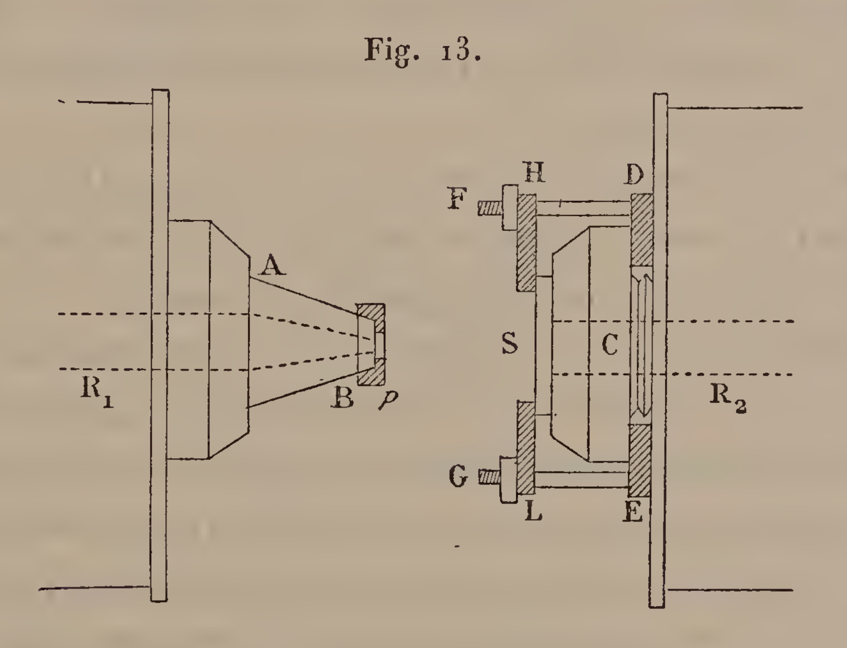
On reviendra sur cette question à la fin du présent Mémoire.

VI. — Expériences nouvelles sur la réflexion normale.

16. *Détails sur la disposition adoptée.* — Pouvant disposer de l'électro-aimant de Ruhmkorff, qui sert d'ordinaire aux expériences de rotation électromagnétique des vibrations, je l'ai employé dans mes nouvelles expériences, soit pour la réflexion normale, soit pour la réflexion oblique, en substitution de l'électro-aimant à bobines verticales, décrit dans le n° 5 de mon premier Mémoire. L'électro-aimant de Ruhmkorff donna des effets quelque peu supérieurs en intensité; mais il faudrait toujours avoir recours à un aimant comme celui que j'ai employé dans mes expériences antérieures, si l'on voulait expérimenter avec des réflexions multiples.

Sur le pôle percé d'une des bobines R_1 est fixé le tronc de cône en fer AB (*fig.* 13), percé lui-même d'un trou

Fig. 13.



conique, dont le diamètre en B est 3^{mm} environ. L'extrémité B de la pièce AB s'engage à frottement doux dans un petit couvercle en laiton P, dont le fond est constitué par une lame plane très mince et percée au centre. C'est l'épaisseur de cette lame qui détermine la distance entre le pôle AB et le miroir, fixé sur le pôle opposé de

l'électro-aimant. On règle cette distance en plaçant à l'intérieur du petit couvercle de petites lames annulaires de laiton très mince, percées au centre. Une épaisseur totale d'un demi-millimètre environ a donné les meilleurs résultats.

Une lame carrée de fer D, ayant un large trou au centre par lequel passe la vis de la pièce polaire C, porte quatre vis en laiton à ses angles, dont deux, DF, EG, sont visibles dans la figure. Les deux vis d'en haut passent à travers deux trous pratiqués dans une lame rectangulaire de laiton H, et les deux d'en bas dans une lame semblable L. Ces deux lames sont pressées fortement sur les bords supérieurs et inférieurs du miroir S, au moyen des écrous des quatre vis. C'est par ce moyen que le miroir se fixe solidement sur le pôle.

Comme le couvercle P passe librement entre les deux lames H, L, on peut l'appuyer sur le miroir en approchant autant que possible les deux bobines. De cette manière la pièce AB arrive à une distance déterminée et invariable du miroir.

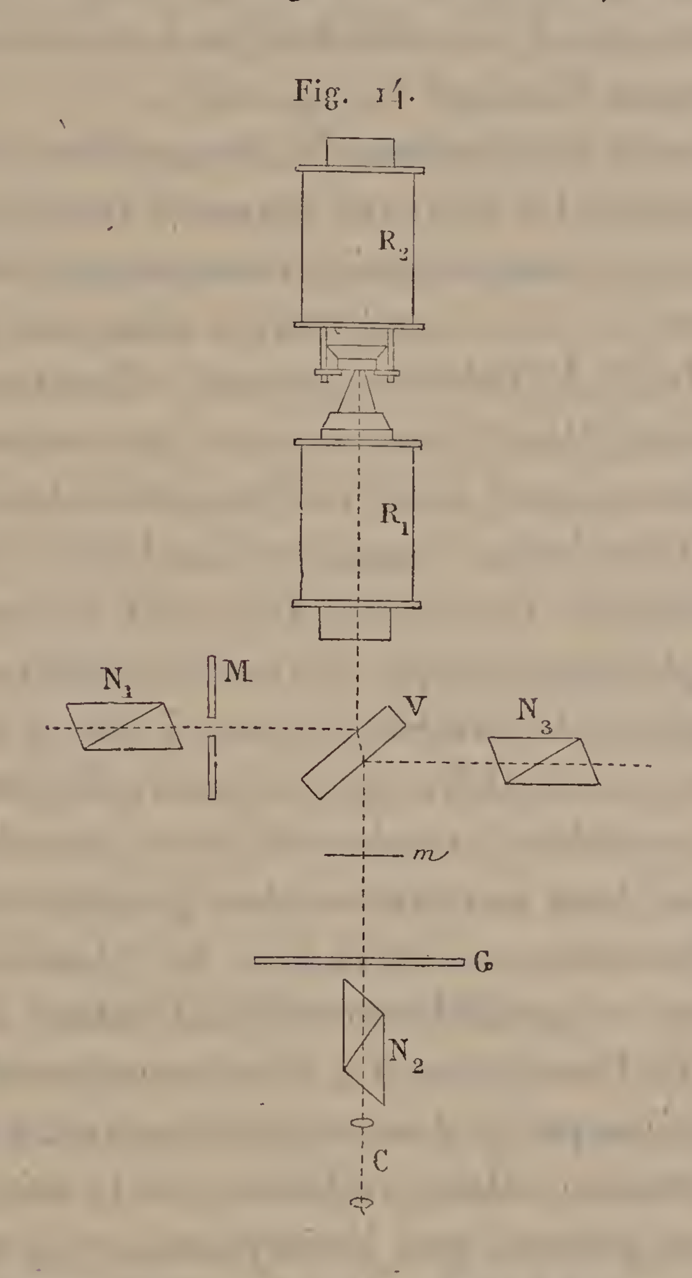
Le miroir d'acier S est carré et a environ 16^{mm} de côté. Il est parfaitement plan et poli et a été construit, avec quelques autres identiques, par M. Duboscq.

La partie optique de l'appareil est à peu près celle qui a déjà été décrite dans le premier Mémoire. Les rayons du soleil dirigés horizontalement et polarisés par un nicol N_1 (*fig.* 14), de manière à donner des vibrations ou verticales ou horizontales, tombent sur un verre V à faces parallèles, s'y réfléchissent, et, passant par le trou percé dans l'axe de la bobine R_1, tombent normalement sur le miroir fixé sur le pôle de R_2. Réfléchis par ce miroir, ils traversent la lame V et arrivent à l'analyseur, qui est un nicol N_2 mobile avec un vernier au centre du cercle gradué G, et suivi d'une petite lunette C, avec laquelle on observe l'ouverture d'un diaphragme M placé près du polariseur.

Quelques autres pièces optiques furent ajoutées à l'appareil suivant le besoin et seront décrites plus bas.

Enfin, le courant de dix ou douze couples Bunsen était employé pour activer l'électro-aimant; on pouvait l'ouvrir ou le fermer et en changer la direction, au moyen d'un

Fig. 14.



inverseur. On n'augmente que très peu les effets en employant un nombre de couples plus grand.

17. *Nouvelles expériences sur la réflexion normale.* — Ces expériences furent instituées principalement dans le but de vérifier l'ellipticité du rayon réfléchi, que ma théorie fait prévoir. Je décrirai la manière dont une de ces expériences fut préparée et effectuée. La lumière employée était rendue sensiblement homogène avec un verre

jaune, et une lame de mica quart d'onde *m* (*fig.* 14) pouvait se placer au moment voulu devant l'analyseur. De plus, par le jeu de diaphragmes opaques, on pouvait tour à tour laisser arriver à l'analyseur, ou la lumière solaire réfléchie par le miroir d'acier, ou celle d'une lampe à gaz, polarisée par un nicol N_3 et réfléchie par la deuxième face du verre V, comme l'indique la *fig.* 14.

Ayant orienté le polariseur N_1 de manière à donner des vibrations verticales et ayant tourné l'analyseur jusqu'à l'extinction, avec tous les soins recommandés ailleurs, on ferma le courant dans une direction telle que, vu de C, il avait dans le fil de l'électro-aimant la direction du mouvement des aiguilles d'une montre. Au même moment, de la lumière apparut dans le champ de la lunette; mais, en tournant de droite à gauche l'analyseur, on put en rendre minimum l'intensité. Cela fait et ayant arrêté par un diaphragme opaque la lumière solaire, on reçut dans l'analyseur la lumière du nicol N_3, qu'on tourna sans toucher au nicol N_2, jusqu'à avoir l'extinction parfaite. On plaça alors à sa place la lame quart d'onde *m*, et on la tourna dans son propre plan jusqu'à rétablir l'extinction. De cette manière la lame fut placée exactement avec son axe ou parallèle ou perpendiculaire à la section principale de l'analyseur N_2. On intercepta alors la lumière de la lampe, et l'on reçut de nouveau dans l'analyseur la lumière solaire réfléchie par le miroir d'acier. En tournant quelque peu l'analyseur, on put diminuer encore l'intensité de la lumière dans le champ de l'instrument.

Ce résultat, qui fut obtenu plusieurs fois et d'une manière assez évidente, démontre que la vibration réfléchie par le miroir aimanté est effectivement elliptique.

En effet, lorsqu'on tourne d'abord le nicol N_2 jusqu'au minimum, on ne fait que placer sa section principale suivant le petit axe de la vibration elliptique. Lorsqu'on

oriente la lame quart d'onde de la manière décrite, on dirige son axe suivant un des axes de l'ellipse; par conséquent la vibration elliptique doit se transformer en une vibration rectiligne inclinée d'un certain angle sur la direction qu'avait auparavant le grand axe de l'ellipse. Il devient ainsi possible d'obtenir une nouvelle diminution d'intensité, même l'extinction, en tournant l'analyseur jusqu'à ce que sa section principale devienne perpendiculaire à la vibration. Si la vibration réfléchie par le miroir était rectiligne, elle n'aurait pas été modifiée par la lame quart d'onde.

On peut d'une manière plus simple rendre sensible l'ellipticité, en opérant comme il suit : Ayant fermé le circuit et ayant tourné l'analyseur jusqu'au minimum, on met en place la lame *m*, sans recourir au nicol N_3, mais en la tournant dans son plan jusqu'à réduire de nouveau au minimum la lumière qui apparaît dans le champ de la lunette. Si la lumière réfléchie par le pôle était à vibrations rectilignes, la lame quart d'onde serait placée de manière à avoir son axe ou dans la direction des vibrations ou perpendiculaire, et ces vibrations ne changeraient pas en la traversant. On reconnaît au contraire qu'il devient possible d'obtenir une nouvelle diminution d'intensité, en tournant l'analyseur dans un sens déterminé ([1]).

Pendant donc que, dans le premier Mémoire, j'ai démontré que le phénomène de Kerr, pour l'incidence normale, consiste *principalement* dans une rotation des vibrations, les nouvelles expériences démontrent que cette rotation est accompagnée de transformations de la vibration recti-

---

([1]) On pourrait démontrer que, lorsque le rapport du petit au grand axe de l'ellipse est très petit, ce qui est le cas, la tangente de l'angle duquel on tourne l'analyseur est égale à la moitié dudit rapport. Si l'on présente la lame quart-d'onde de la manière décrite avant (c'est-à-dire en employant le nicol auxiliaire), la tangente de la dernière rotation de l'analyseur est égale au rapport entier des axes.

ligne en elliptique. La théorie est donc complètement confirmée.

De l'ensemble de ces expériences on conclut que le rapport du petit au grand axe de la vibration elliptique réfléchie par le pôle est très petit.

J'ai fait d'autres expériences sous l'incidence normale, en changeant la réfrangibilité de la lumière incidente, soit en employant les rayons simples d'un spectre, soit en interposant des milieux colorés. J'ai reconnu d'une manière très sûre que, lorsque la longueur d'onde diminue, la différence de phase φ_0 diminue aussi ou, ce qui est la même chose, la rotation de l'analyseur, nécessaire pour rendre minimum la lumière qui apparaît lorsqu'on ferme le courant, devient plus petite.

Par exemple, dans une des séries de mesures exécutées, on obtient :

Qualité de la lumière.	Double rotation.
Lumière transmise par un verre rouge............	33′
» une solution d'éosine jaune.	30
» une solution de sulfate de cuivre additionnée d'ammoniaque...............	24

La dispersion est donc vraiment anomale, comme j'avais cru l'observer lors de mes premières expériences, et comme l'a trouvé M. Kundt.

VII. — Nouvelles expériences sur la réflexion oblique.

18. *Nouvelles dispositions expérimentales.*—L'appareil a été rendu plus stable et plus commode qu'à l'époque de mes premières expériences. Le miroir d'acier est fixé sur l'un des pôles de l'électro-aimant de Ruhmkorff, comme l'indique la *fig.* 13; mais, pour les expériences actuelles, il est couvert par une lame mince de laiton, dans laquelle

est pratiquée une ouverture rectangulaire, et qui sert à établir la distance entre la surface réfléchissante et le pôle opposé de l'électro-aimant. De plus, le miroir est noirci par le noir de fumée, à l'exception d'une étroite bande verticale, qui est placée vis-à-vis de la petite face terminale du prisme de fer décrit dans le premier Mémoire, qui est fixé sur le pôle de la bobine R, à la place de la pièce AB de la *fig.* 13.

Pour rendre facile la mesure des angles d'incidence, l'électro-aimant fut placé sur un plateau de bois très solide, qui pouvait tourner horizontalement sur un pied à vis calantes. En manœuvrant ces vis, on rendait parfaitement vertical l'axe de rotation du plateau, sur le prolongement duquel devait se trouver la bande réfléchissante du miroir; puis, avec de petits coins placés sous les pieds de l'électro-aimant, on rendait verticale la surface du miroir. Ces conditions étant remplies, un rayon solaire horizontal, réfléchi par le miroir, traçait, sur les parois du laboratoire, une ligne horizontale placée à la même hauteur que l'ouverture par laquelle entrait la lumière solaire, lorsqu'on tournait l'appareil autour de son axe.

J'obtins les angles d'incidence en mesurant les trois côtés d'un triangle, dont un angle était double de l'incidence, et dont les côtés étaient : 1° la distance entre l'ouverture d'entrée de la lumière et le miroir; 2° la distance entre celui-ci et le point de la paroi éclairé par le rayon réfléchi; 3° la distance entre ce point et l'ouverture du porte-lumière. Mais dans le suite je fis une espèce de graduation sur les parois du laboratoire, avec la même méthode trigonométrique, qui faisait connaître le point de la paroi qui devait être éclairé par le rayon réfléchi, pour donner à l'angle d'incidence une valeur déterminée.

L'électro-aimant une fois bien placé, un nicol polariseur mobile, avec un vernier au centre d'un cercle gradué, était mis sur le chemin du rayon incident, et immédiatement

après on plaçait le diaphragme dont la petite ouverture devait s'observer avec la lunette de l'analyseur. Je m'assurais si l'axe de rotation du polariseur était horizontal et sur le prolongement du rayon solaire, en fixant momentanément un petit miroir sur la face d'entrée du nicol, et en observant si, en le faisant tourner, le rayon réfléchi traçait, sur la paroi dans laquelle était fixé le porte-lumière, un cercle ayant pour centre l'ouverture d'entrée des rayons du soleil.

Enfin, sur le chemin du rayon réfléchi par le pôle, on plaçait l'analyseur, constitué par un nicol suivi d'une petite lunette, et mobile avec un vernier au centre d'un cercle gradué. On s'assurait que l'axe de rotation de l'analyseur était bien sur le prolongement du rayon réfléchi, d'une manière semblable à celle indiquée pour bien placer le polariseur.

Après avoir fait quelques séries d'expériences avec cet appareil, je combinai une disposition nouvelle pour le miroir d'acier et les pièces polaires.

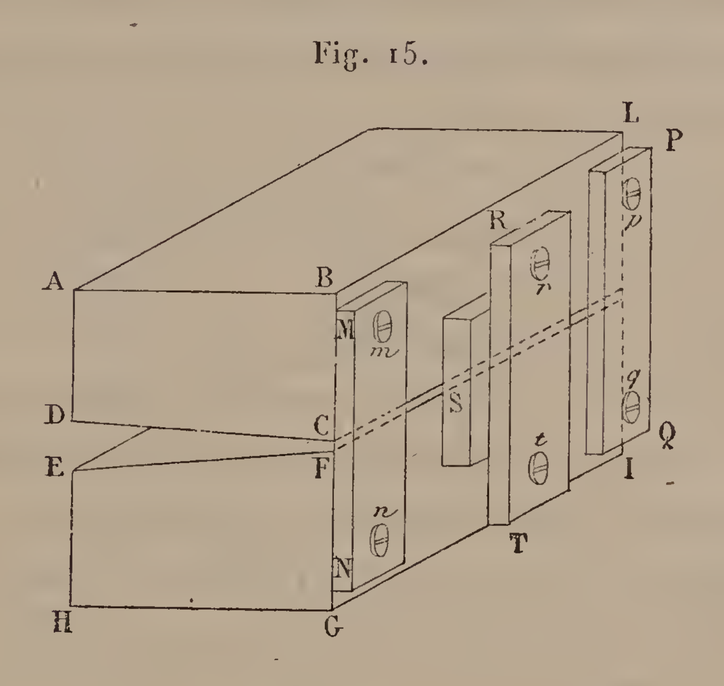
Les pièces polaires dont j'avais fait usage jusqu'alors ne permettent d'opérer qu'avec des angles d'incidence supérieurs à une certaine valeur; car, pour des incidences plus petites, le prisme de fer placé vis-à-vis du miroir, et qui a pour but d'en rendre très forte l'aimantation, intercepte la lumière. La nouvelle disposition n'a pas ce défaut. La bande du miroir d'acier qui réfléchit la lumière n'est plus verticale, mais horizontale; elle reste complètement libre, puisque la pièce de fer, qui doit accroître l'aimantation de la surface du miroir, est divisée en deux parties, dont l'une est placée au-dessous et l'autre au-dessus de la bande réfléchissante.

Ces deux masses de fer sont représentées perspectivement en ABCDL, EFGHI (*fig.* 15). Elles sont égales et prismatiques, et les bases ABCD, EFGH des deux prismes sont des trapèzes ayant en A, B, G, H des angles droits.

Les faces sont bien planes, particulièrement les faces BCL, FGI, et les deux faces inclinées qui aboutissent aux arêtes CD, EF, qui sont presque polies à miroir, de manière que les arêtes horizontales et très voisines qui aboutissent en G et F soient parfaitement rectilignes.

Deux fortes plaques en laiton bien planes MN, PQ relient les deux masses de fer, au moyen de quatre vis en laiton *m*, *n*, *p*, *q*. Deux de ces vis *n*, *q* passent par des trous circulaires pratiqués dans les deux plaques, pendant que les deux autres vis *m*, *p* traversent des fentes verticales. On peut ainsi régler la distance entre les arêtes C et F des deux prismes en fer.

Fig. 15.



Le miroir d'acier S est appliqué, par sa surface polie, contre les faces BCL, FGI des prismes; mais, entre le miroir et les prismes, sont interposées deux lames minces de laiton, l'une en correspondance du prisme supérieur et l'autre de l'inférieur, qui déterminent la distance invariable entre la surface réfléchissante et les deux prismes, lesquels, comme on verra, constituent la masse polaire de l'électro-aimant opposée au miroir. Une étroite bande horizontale du miroir reste donc à découvert entre les prismes, et c'est sur cette bande que la lumière qui arrive

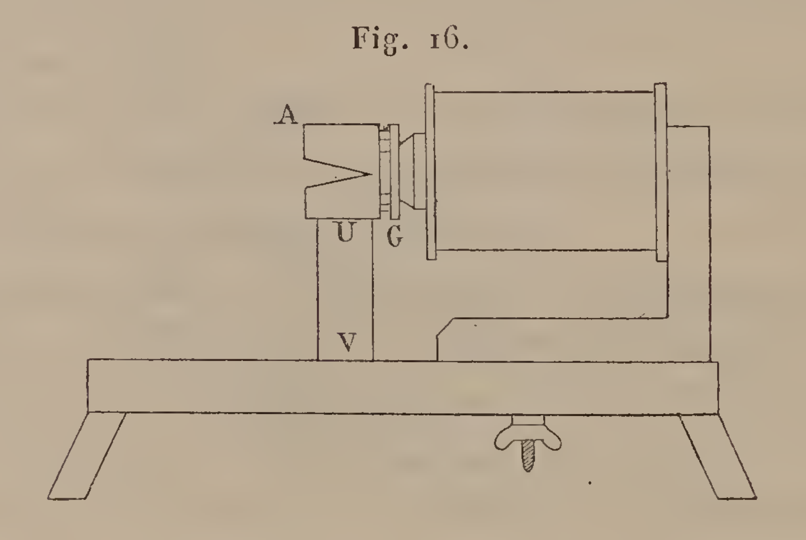
dans une direction horizontale peut se réfléchir, en passant entre les faces inclinées des prismes, qui doivent être noircies, pour que l'analyseur ne reçoive de lumière diffusée ([1]).

Les dimensions des prismes sont, en millimètres, AB = 42, BC = 26, AD = 22, BL = 55.

Enfin le miroir S est maintenu en place par une plaque de fer à faces planes RT, et deux vis de laiton r, t, dont la première passe par une fente verticale pratiquée dans la plaque.

Pour l'usage, tout le système décrit est placé devant un des pôles de l'électro-aimant de Ruhmkorff, duquel on a ôté une des pièces glissantes avec sa bobine, dans la position indiquée par la *fig.* 16. La plaque de fer RT est

Fig. 16.



appuyée contre la face verticale du pôle, et un parallélépipède de fer UV, posé sur le banc de fer de l'électro-aimant, sert de support au système des prismes. Lorsque le courant passe dans le fil de l'électro-aimant, le miroir en

([1]) Pour noircir les prismes, on les couvre avec un vernis formé simplement de noir de fumée délayé dans beaucoup d'alcool, au moyen d'un pinceau très doux, et après les avoir bien chauffés. Non seulement les deux faces inclinées, mais encore les deux faces verticales AD, EH (*fig.* 15) parallèles au miroir, et les faces trapézoïdales qui sont du côté de l'analyseur, doivent être parfaitement noircies, et d'un noir opaque.

devient l'un des pôles, pendant que le pôle contraire est constitué par les deux prismes.

La disposition des pièces polaires qu'on vient de décrire ressemble à celle employée pour la réflexion normale, l'espace prismatique DCFE de la *fig.* 15, remplaçant le trou conique de la pièce AB de la *fig.* 13. Elle présente de notables avantages, entre autres de ne rendre pas nécessaire de noircir la surface réfléchissante, opération qui l'altère rapidement, et surtout celui de se prêter pour l'étude du phénomène de Kerr à toutes les incidences, l'incidence normale comprise. Je crois donc que dorénavant elle sera toujours préférée.

Lorsque l'électro-aimant, les pièces polaires et les deux nicols sont placés de la manière décrite, il faut soigneusement déterminer les deux orientations principales du polariseur, c'est-à-dire celles qui fournissent des vibrations parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence de la lumière sur le miroir, et les deux orientations principales de l'analyseur, ou celles pour lesquelles sa section principale est perpendiculaire ou parallèle au même plan.

La méthode décrite à cet effet dans le premier Mémoire ne peut être employée que pour des incidences assez grandes, mais elle peut être alors perfectionnée. Ladite méthode consiste dans l'exécution de la série d'opérations suivante, faite avant la fermeture du courant. On oriente d'abord le polariseur de manière qu'il donne des vibrations à peu près horizontales ou verticales, puis on tourne l'analyseur jusqu'à rendre minimum la lumière qu'il transmet. Alors on fait tourner lentement dans un sens ou dans l'autre le polariseur. Si par hasard, à chaque déplacement, la lumière que l'œil appliqué à l'analyseur reçoit augmente, cela indique que le polariseur a déjà l'orientation qu'on désire, en admettant que le miroir n'ait pas de traces d'aimantation. Dans le cas contraire, on tourne le polariseur jusqu'au minimum, puis on tourne

de nouveau l'analyseur jusqu'à un nouveau minimum et ainsi de suite. On arrive bientôt à des orientations des deux nicols, telles que la faible lumière que l'œil perçoit augmente au plus petit déplacement d'un des nicols dans un sens quelconque.

Si le miroir n'a pas de traces d'aimantation, le but est atteint; mais cela n'est pas en général, à cause du dernier courant qui a parcouru le fil de l'électro-aimant. Il faut alors tenir compte des orientations qu'on a trouvées pour les deux nicols, envoyer pour un moment dans le circuit le courant avec une direction contraire et répéter avec les deux nicols la suite d'opérations, qui donnera aux nicols des orientations un peu différentes de celles auxquelles on est arrivé la première fois. Les positions moyennes des deux nicols, entre celles fournies par les deux séries d'opérations, seront celles qu'on désirait.

Les formules établies dans le n° 5 de ce Mémoire justifient cette méthode et, de plus, elles montrent que les deux séries d'opérations peuvent se faire, non avec l'aimantation rémanente du miroir, mais pendant que le courant passe dans le fil de l'électro-aimant, une fois dans un sens, une fois en sens contraire.

En effet, par la première série d'opérations faite pendant que l'électro-aimant est parcouru par le courant dans une certaine direction, on trouve l'orientation du polariseur qui donne des vibrations réfléchies, non elliptiques, mais rectilignes. Si, par exemple, au commencement des opérations, on place le polariseur de manière à donner des vibrations à peu près horizontales, à la fin de la première série de déplacements des deux nicols, l'orientation donnée au polariseur fera l'angle α_0 avec celle qui donnerait des vibrations exactement horizontales, et l'orientation donnée à l'analyseur fera l'angle α avec celle qui, avec des vibrations incidentes horizontales et le miroir non magnétisé, produirait l'extinction.

En renversant le courant, les valeurs de α_0 et α changent de signe; car, pour passer des formules établies pour le cas du courant dextrogyre à celles relatives au cas du courant lévogyre, on doit changer dans les formules p en $-p$. Donc, à la fin de la deuxième série d'opérations, faites avec courant renversé, les deux nicols se trouveront déplacés, par rapport aux orientations cherchées, d'une même quantité et en sens contraire, qu'après la première série. Par conséquent, on atteint le but qu'on s'est proposé, en adoptant pour chacun des nicols la position moyenne entre celles auxquelles ont conduit les deux séries d'opérations.

Un raisonnement analogue pourrait se faire pour le cas où l'on part d'une orientation du polariseur qui donne des vibrations à peu près verticales.

Avec quatre séries d'opérations, on détermine donc les orientations principales des deux nicols, et en même temps les angles α_0, α, β_0, β.

La méthode décrite ne peut pas évidemment être employée pour des incidences très petites, car nous savons que les rayons réfléchis à vibrations rectilignes ne sont possibles qu'au delà d'une certaine incidence; mais, même au delà de cette incidence, qui est certainement très petite, jusqu'à 40° environ, les rotations successives des nicols ne donnent que des minima peu sensibles, et la détermination de α_0, α, β_0, β ne réussit que d'une manière incertaine.

Il faut donc, aux incidences inférieures à 40°, avoir recours à d'autres méthodes, pour déterminer les orientations principales des deux nicols. Par exemple, on reçoit le rayon qui sort du polariseur, sur une lame de verre, qu'on rend verticale en en observant l'image réfléchie par un bain de mercure placé au-dessous, et de manière que l'incidence sur le verre soit à peu près celle de polarisation. On tourne le polariseur jusqu'à ce que la lumière

réfléchie par le verre soit éteinte. Il donnera alors certainement des vibrations horizontales. En le tournant de 90°, on aura l'autre orientation principale du polariseur.

Pour avoir après cela les orientations principales de l'analyseur, on peut tirer parti de ce que les angles ω_1, ω_2 des formules (17) et (19) (*voir* n° 6) changent de signe eux aussi, en changeant le sens du courant. Ayant donc placé le polariseur de manière à donner des vibrations, par exemple horizontales, et ayant fermé le courant, on tourne l'analyseur jusqu'au minimum, puis on fait la même chose après avoir renversé le courant. L'orientation de l'analyseur, moyenne entre les deux qu'on a trouvées, sera celle qui donnerait l'extinction avec le miroir non aimanté.

Naturellement, cette manière de déterminer les orientations principales des deux nicols pourrait être employée même pour les grandes incidences. Mais comme, dans mes expériences, j'avais besoin d'obtenir les angles α_0, α, β_0, β, desquels on déduit de suite les orientations principales, comme on l'a expliqué, j'ai préféré, pour les incidences supérieures à 40°, la première méthode.

Comme dans les expériences relatives à l'incidence normale, on n'a pas de grands avantages à employer des courants très forts. Ici encore il est bon d'avoir dans le circuit un inverseur à portée de bras. Il est nécessaire enfin que les deux nicols soient assez rapprochés de l'électro-aimant pour qu'il soit possible, pendant qu'on tient l'œil à la lunette de l'analyseur, de tourner non seulement celui-ci, mais encore le polariseur.

Devant l'ouverture du porte-lumière fut placé presque toujours ou un verre rouge ou un verre jaune, pour rendre la lumière sensiblement homogène. Lorsqu'on voulut varier la longueur d'onde, on employa d'autres milieux colorés, ou encore on fit entrer dans le polariseur les rayons simples d'un spectre réel, isolés tour à tour avec un dia-

phragme à fente, comme dans le cas de l'incidence normale.

19. *Expériences nouvelles sur la réflexion oblique.* — J'ai exécuté beaucoup d'expériences sur la réflexion oblique, et sous des incidences variées, pour voir si les résultats de la théorie étaient vérifiés, particulièrement pour ce qui se rapporte aux rayons réfléchis à vibrations rectilignes.

Pour chaque incidence les mesures étaient conduites de la manière suivante.

Après avoir donné à l'angle d'incidence la valeur voulue et orienté le polariseur de manière à fournir des vibrations, par exemple, horizontales, je fermais le courant dans une direction donnée, puis je tournais l'analyseur jusqu'à réduire au minimum la lumière. Je répétais l'opération après avoir renversé le courant, et la différence entre les deux lectures faites sur le cercle gradué de l'analyseur donnait l'angle $2\omega_1$. Mais, pour avoir sa valeur avec plus de précision, je continuais les mesures en intervertissant plusieurs fois le courant, et je prenais la moyenne des résultats. Cela fait, je fixais l'analyseur dans la position moyenne entre celles obtenues sous l'action du courant dans les deux sens, et je rendais minimum la lumière en tournant le polariseur, ce qui donnait la valeur de $2\omega_2$.

En répétant toutes ces mesures en partant de l'orientation du polariseur qui donnait des vibrations verticales, j'obtenais en tournant l'analyseur un angle qui, en vertu de la loi de réciprocité, devait être égale à $2\omega_2$, et en tournant le polariseur un angle qui devait être égal à $2\omega_1$. Ces égalités sont toujours vérifiées, comme je l'ai dit dans mon premier Mémoire, et, dans mes nouvelles expériences, j'ai obtenu toujours la même vérification. Dans mes dernières mesures, j'ai donc cru pouvoir me passer des mesures faites en partant de l'orientation du polariseur qui donnait les vibrations verticales.

Lorsque l'angle d'incidence était supérieur à 40°, les mesures étaient finies, car les angles α_0, α, β_0, β avaient été déterminés d'avance, en déterminant les orientations principales des deux nicols. Pour les incidences plus petites, les mesures des quatre derniers angles étaient à faire, et je l'obtenais, autant que possible, de la manière précédemment expliquée (n° 18).

Pour chaque incidence, je déterminais donc les six angles α_0, α, β_0, β, ω_1, ω_2; seulement, lorsque l'incidence était petite et que la détermination des quatre premiers angles devenait incertaine, je me contentais d'obtenir ω_1 et ω_2.

Voici les résultats obtenus dans une série de mesures faites avec le courant de 12 bunsens :

Incidence.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\beta_0$.	2β.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
° ′	′	′	′	′	′	′
6. 0	»	»	»	»	33	33
15.30	»	»	»	»	33	32,4
22.10	»	»	»	»	33,5	31,2
36.26	»	»	»	»	36	30
44.18	—19,8	57,2	56,8	—19,8	45	28,8
56.56	—10,4	57,1	56,9	—10	52,8	24,6
68. 6	+ 3,1	44,8	45,2	+ 2,9	51	19,2
76.34	+ 7,1	36	36	+ 7,3	45	12
84.50	+13,4	20	19,6	+13	15	6
87.10	»	»	»	»	6	1,5

En examinant ce Tableau, on voit d'abord que, pour l'incidence de 6°, la moindre possible sans que le cercle gradué de l'analyseur ou la tête de l'observateur arrivent à intercepter les rayons incidents, les deux rotations ω_1 et ω_2 sont sensiblement égales. Elles sont donc vraisemblablement à peu près celles qu'on aurait obtenues à l'incidence normale. On voit ensuite que la rotation ω_1, pour les autres incidences, est toujours plus grande que ω_2, comme la théorie le prévoit (premier Mémoire, n° 27).

La rotation ω_2 décroît d'une manière continue lorsque l'incidence croît. La rotation ω_1, au contraire, croît d'abord, arrive à un maximum entre 44° et 68°, puis elle diminue (¹). Dans mon premier Mémoire, j'ai annoncé que la rotation ω_1, comme la rotation ω_2, diminue avec l'incidence; mais alors je n'ai expérimenté qu'à des incidences plus grandes que celle pour laquelle ω_1 a sa valeur maximum. On ne pouvait pas prévoir ce mode de variation de ω_1 avec la formule (17), car pour cela il aurait été nécessaire d'exprimer k, h, p, φ en fonction de l'incidence.

Aux incidences très grandes, ω_1 et ω_2 deviennent très petits; mais, à la suite d'un grand nombre d'observations, je me suis assuré qu'aucune de ces deux rotations ne s'annule ni ne change de signe. Si donc M. Kundt a cru observer un changement de signe, cela tient certainement au manque de précision dans la détermination des orientations principales des deux nicols, et surtout à ce que le physicien allemand n'a pas rendu assez uniforme l'aimantation du miroir; je puis donc à présent donner avec sûreté cette interprétation de son résultat, que j'avais déjà donnée comme conjecture dans la Note du premier Mémoire. Il est bon d'observer que les mesures à l'incidence de 87°10′ n'ont été possibles, avec un certain degré d'exactitude, qu'en me plaçant dans les conditions les plus favorables, en employant les plus grands soins dans l'orientation initiale des nicols et en tirant parti d'une très vive lumière solaire, aux heures moyennes d'une journée très claire.

Examinons à présent les valeurs trouvées pour les angles α_0, α, β_0, β.

(¹) Il paraît que l'incidence du maximum de ω_1 est l'incidence singulière.

Les valeurs de α et β_0 ont été trouvées toujours avec un même signe et précisément, lorsque le courant aimantant était dextrogyre (vu de l'analyseur), les nicols étaient déplacés vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens qu'on prend pour positif dans la mesure des angles. Au contraire, pendant que les angles α_0, β furent trouvés aussi positifs pour les incidences de 68°6′ au-dessus, ils furent trouvés négatifs pour les incidences de 44°18′ et 58°56′, car pour ces deux incidences les nicols étaient déplacés en sens dextrogyre lorsque le courant était lui-même dextrogyre. Cela est indiqué par le signe — dans le Tableau. Ainsi donc la théorie est vérifiée quant aux signes des rotations α_0, α, β_0, β (n° 5).

Les deux égalités $\alpha_0 = \beta$, $\alpha = \beta_0$ sont, elles aussi, assez bien confirmées, si l'on réfléchit aux difficultés que présentent les mesures. Enfin on a toujours $\alpha > \alpha_0$, précisément comme le veut la théorie.

Le changement de signe de α_0 et β a lieu à une incidence comprise entre 56°56′ et 68°6′. L'incidence *singulière* est donc comprise entre ces limites.

Sans rapporter toutes les mesures que j'ai exécutées, ce qui serait inutile, les conséquences qu'on en tire étant toujours les mêmes, je donnerai seulement deux autres Tableaux de résultats, dans l'un desquels figure l'incidence *singulière* obtenue par essais, et en employant le courant de 20 bunsens.

Incidence.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\beta_0$.	2β.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
54.55	—0. 7,5	1.18	1.20	—0. 7,5	1. 6	0.28
63	0	1. 6,1	1. 5,8	0	1. 6	0.27,5
67.50	+0. 7,3	0.57,0	0.57,0	+0. 7	1. 6	0.27
72.46	+0.18,9	0.49,1	0.48,9	+0.19,1	1. 0	0.18
77.37	+0.19,6	0.43,3	0.43,5	+0.19,4	0.51	0.16
82.55	+0.23,9	0.33	0.33	+0.24,1	0.18	0. 8

Incidence.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
40.56	—0.46,8	1.54,6	0.59,9	0.38
47.56	—0.29,4	1.35,2	1. 0,2	0.34
54.55	—0.16	1.20	1. 1,2	0.29,6
63	—0. 1,2	1. 1,9	1. 0,9	0.24,1
67.50	+0. 5,8	0.54,8	0.59,2	0.20,5
72.46	+0.11,2	0.47,4	0.51,6	0.16,3
76.34	+0.13,4	0.39,4	0.38	0.11,9
82.35	+0.17,6	0.29,2	0.12	0. 5,2

Suivant l'avant-dernier Tableau, l'incidence singulière aurait été de 63°; mais, suivant d'autres séries de mesures, elle varia entre 62° et 63°. On peut donc admettre que, pour les conditions expérimentales dans lesquelles je m'étais placé, l'incidence à laquelle des vibrations incidentes dirigées suivant le plan d'incidence sont simplement tournées, tout en restant rectilignes, est d'environ 62°30′.

L'avant-dernier Tableau montre, non moins que le premier, que les relations $\alpha_0 = \beta$, $\alpha = \beta_0$ sont confirmées. Il montre aussi, comme la théorie le prévoit, que $\alpha = \omega$, à l'incidence singulière.

Les conséquences de la théorie sont donc assez complètement confirmées, et il me semble qu'on peut ajouter foi à la théorie elle-même.

J'ai fait quelques séries d'expériences, en changeant ou l'intensité du courant aimantant, ou la qualité de la lumière employée, sous une incidence constante. Le courant était mesuré par un galvanomètre à miroir en dérivation, placé à très grande distance de l'électro-aimant. Voici, comme exemple, les résultats obtenus dans trois séries d'expériences.

Incidence = 40°56′.

Intensité du courant.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
	° ′	° ′	° ′	° ′
215	—0.36	1.40,8	1. 6	0.38,4
130	—0.24	1.12	1	0.30
45	—0.14,4	1. 7,2	0.48	0.24

Incidence = 62°14′.

Intensité du courant.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
	° ′	° ′	° ′	° ′
213	0	1. 2,4	1. 3	0.30
155	0	1. 6	1. 6	0.28
64	+0. 8,4	0.54	0.54	0.27
45	+0. 6,0	0.42,0	0.48	0.18

Incidence = 50°29′.

Lumière employée.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\omega_1$.	$2\omega_2$.
	° ′	° ′	° ′	° ′
Rouge moyen du spectre	—0.33,6	1.37,2	1.12	0.35
Vert »	—0.20,4	1.22	1	0.31,8
Bleu »	—0.15,6	1. 9,6	0.36	0.21
Lumière transmise par une solution rouge d'éosine...........	—0.30	1.30	1.12	0.36
Lumière transmise par une solution de sulfate de cuivre additionnée d'ammoniaque.......	—0.26,4	1.24	0.48	0.27

De ces Tableaux on déduit que les quatre rotations diminuent, soit en augmentant la réfrangibilité de la lumière incidente, soit en diminuant l'aimantation du miroir. Quant à l'influence de la longueur d'onde de la lumière, on voit donc que, comme dans le cas de l'incidence normale, il se produit une dispersion anomale très marquée.

La différence de résultats qu'on obtient en employant les liquides colorés est moins notable que lorsqu'on emploie les rayons simples; cela est naturel, vu la non-homo-

généité de la lumière colorée transmise par les liquides.

L'avant-dernier Tableau se rapporte à des expériences faites à une incidence à peu près égale à l'incidence singulière. Il semble que la valeur de l'incidence singulière diminue lorsque l'intensité de l'aimantation décroît.

20. *Détermination approximative de p, ρ et φ entre les incidences 40° et 90°.* — Dans le Chapitre III, j'ai indiqué les méthodes de calcul qui peuvent servir à déterminer les éléments des rayons elliptiques dans lesquels se décompose le rayon incident ou, ce qui est la même chose, pour déterminer les valeurs des quantités p, ρ et φ. Les mesures qu'on doit introduire dans les calculs sont celles des rotations ω_1, ω_2, avec celles des différences de phase ψ_1, ψ_2 (n° 8), ou bien avec celles des rotations α_0, α (n° 7). Mais, comme les appareils que j'ai pu employer, bien qu'ils soient assez parfaits pour donner une idée claire de l'allure des phénomènes et pour montrer d'une manière assez évidente l'accord entre les résultats de la théorie et ceux de l'expérience, ne le sont peut-être pas assez pour fournir les valeurs définitives des trois quantités susdites, je n'ai abordé les longs calculs des formules du Chapitre III que pour peu de mesures.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus en prenant pour base des calculs les mesures rapportées dans le troisième Tableau du numéro précédent :

Incidence.	p.	$\rho = \frac{k}{h}$.	φ en degrés.	φ en demi-ondes.
40°.56′	0,0188	0,7958	21°.40′	0,120
47.56	143	7501	27.25	152
54.55	108	6960	35	194
63	73	6291	49.43	276
67.50	57	5887	62.46	349
72.46	43	5619	79	439
76.34	31	5594	94.16	524
82.35	15	6567	130	722

Les valeurs de p ont été calculées les premières avec la formule (48). On voit que p est déjà très petit à 41° environ d'incidence.

Donc l'excentricité des deux vibrations elliptiques dans lesquelles se décompose la vibration incidente, et entre lesquelles s'établit la différence de phase φ, est très grande déjà à cette incidence. Ce fait peut être mis en rapport avec un fait analogue déjà connu, celui de la double réfraction elliptique du quartz dans les directions obliques à l'axe; car l'excentricité des ellipses sur les deux rayons réfractés devient rapidement très grande, lorsque l'angle compris entre la direction des rayons et l'axe du cristal augmente de 0° à 90°.

On voit aussi que p diminue lorsque l'incidence croît, ce qui devait être en effet.

La quantité p étant assez petite entre les incidences de 40° et 90°, c'est-à-dire précisément entre les limites dans lesquelles les mesures exactes de α_0 et α sont possibles, on pourra toujours employer les formules approximatives (49′) et (50′), à la place de (49) et (50), pour calculer ρ et φ.

Les nombres de la troisième colonne du Tableau, calculés avec (49′), montrent que le rapport $\frac{k}{h}$, que nous savons être un peu moindre que l'unité à l'incidence normale, décroît jusqu'à certaine incidence proche de 76°, pour augmenter ensuite de nouveau. Il est probable que le minimum de ρ a lieu à l'incidence *principale*, c'est-à-dire à cette incidence, proche de 76°, pour laquelle la différence de phase φ entre les deux rayons elliptiques est d'un quart d'onde.

Une comparaison entre les valeurs trouvées de $\rho = \frac{k}{h}$ et celles du rapport des quantités analogues, déterminées par M. Jamin, relatives à la réflexion ordinaire sur l'acier, sera très instructive.

Supposons que dans ce but on construise une courbe,

en prenant pour abscisses les angles d'incidence et pour ordonnées les valeurs correspondantes de ρ. La courbe ainsi obtenue tournera sa convexité du côté de l'axe des abscisses et aura une ordonnée minimum correspondant à une abscisse un peu moindre que 76°. Si, après cela, on construit une courbe semblable avec les valeurs déduites des mesures de M. Jamin, prises comme ordonnées, cette courbe aura la même allure que celle construite auparavant, mais ses ordonnées seront plus grandes. L'aimantation diminue donc le rapport $\frac{k}{h}$, non seulement à l'incidence normale, mais à toutes les incidences moindres que 90°. Les deux courbes s'approcheront de plus en plus du côté des abscisses croissantes, et se rencontreront au point d'abscisse 90°.

De la dernière colonne du Tableau précédent on conclut que la différence de phase φ croît avec l'incidence, en passant par la valeur d'un quart d'onde, pour une incidence un peu moindre que 76°. A l'incidence de 40°, φ est encore assez petit, n'étant qu'environ $\frac{1}{17}$ d'onde.

Construisons deux courbes en prenant les angles d'incidence pour abscisses, pour ordonnées de l'une des courbes les valeurs de φ données par le Tableau, et pour ordonnées de l'autre les différences de phase, mesurées par M. Jamin, entre les rayons polarisés dans les deux azimuts principaux, réfléchis par le fer non aimanté. Cette dernière courbe aura même allure que la première, mais ses ordonnées seront moindres. On savait déjà qu'à l'incidence normale, φ, au lieu d'être égal à zéro, comme pour les métaux ordinaires, a une valeur φ_0. On voit donc que, même aux autres incidences, la différence de phase φ est plus grande pour le fer aimanté que pour le fer naturel. Les deux courbes s'approcheront peu à peu pour se terminer à un même point correspondant à $i = 90°$ et ayant pour ordonnée la demi-onde.

En résumé, on peut décrire l'effet de l'aimantation en disant : 1° que le rayon qui se réfléchit, au lieu de se décomposer en deux rayons à vibrations rectilignes dirigées suivant les deux directions principales, comme lorsque le fer n'est pas aimanté, se décompose en deux rayons elliptiques de la manière expliquée ailleurs; 2° que l'excentricité des deux ellipses, qui est nulle pour $i = 0$, croît rapidement lorsque i croît; ou, ce qui est la même chose, tandis que, pour $i = 0$, les ellipses deviennent des cercles, elles s'aplatissent rapidement lorsque l'incidence croît, en devenant bientôt très peu différentes de droites; 3° que la différence de phase φ entre les deux rayons elliptiques est, pour chaque incidence, plus grande que celle qui a lieu entre les vibrations rectilignes de la réflexion métallique ordinaire; ou, en d'autres termes, l'aimantation augmente la différence de phase φ; 4° que le rapport $\frac{k}{h}$ est au contraire diminué par l'aimantation, et enfin 5° que la diminution de $\frac{k}{h}$ et l'augmentation de φ deviennent de plus en plus petites jusqu'à zéro, lorsque l'incidence croît jusqu'à 90°.

Il est donc naturel de penser que, pour un même angle d'incidence, lorsque l'aimantation diminue, les différences entre les valeurs de ρ et φ et les valeurs des mêmes quantités relatives à la réflexion métallique ordinaire deviennent moindres, et que par conséquent ρ augmente et φ diminue. De même, comme les effets deviennent moindres en employant des rayons de plus en plus réfrangibles, il est naturel de penser que ρ croît et que φ diminue, lorsque la longueur d'onde de la lumière employée diminue. Cette dernière conséquence se trouve vérifiée par les valeurs calculées dans le Tableau suivant, en partant des données expérimentales du dernier Tableau du numéro précédent :

Lumière employée.	p.	ρ.	φ.
Rouge moyen du spectre	0,0137	0,6972	0,179
Vert »	222	7284	176
Bleu »	95	7638	138
Lumière transmise par une solution rouge d'éosine..................	0,0141	0,7071	0,175
Lumière transmise par une solution de sulfate de cuivre additionnée d'ammoniaque.................	119	7500	144

Bien que les mesures que j'ai exécutées ainsi que les calculs basés sur elles n'aient pas été très nombreux, il me semble que la manière dont les phénomènes changent aux différentes incidences est assez clairement indiquée.

21. *Considérations finales.* — Les nouvelles vérifications de la théorie qu'ont fournies les expériences décrites dans les nos 17 et 19, ajoutées à celles qui découlent des expériences décrites dans mon premier Mémoire, constituent une confirmation expérimentale assez remarquable pour qu'on puisse, ce me semble, considérer comme démontré que : lors de la réflexion sur le pôle d'un aimant, le rayon incident se décompose en deux rayons elliptiques réciproques, de la manière plusieurs fois indiquée. Il paraît donc qu'on puisse étendre la même théorie aux corps transparents doués du pouvoir rotatoire magnétique, comme on l'a fait dans le Chapitre V. Pour ces corps on peut, en outre, démontrer que les effets produits par transparence doivent être de sens opposés à ceux produits par réflexion ; de manière que si une lame de verre, par exemple, fait tourner dans le sens du courant le plan de polarisation de la lumière qui la traverse, elle doit par réflexion donner des effets de même sens que le fer ; c'est-à-dire que le coefficient k doit appartenir à celle des deux vibrations elliptiques, dans lesquelles se décompose la vibration incidente, qui est parcourue par la particule vibrante dans le sens du courant.

Considérons un rayon polarisé qui se réfléchit normalement sur une lame transparente placée sur le pôle, et admettons qu'une telle lame se comporte dans le même sens que le fer. Le rayon incident se décomposera en deux rayons circulaires opposés, et, comme la lame se comporte en même sens que le fer, le rayon circulaire sur lequel le mouvement se fait dans le sens du courant prendra dans la réflexion le coefficient plus petit k_0, et l'autre rayon le coefficient plus grand h_0. Soient v_1 la vitesse avec laquelle se propage le premier rayon dans la lame, v_2 la vitesse du deuxième rayon, V la vitesse dans l'air, n_1 l'index du premier rayon, n_2 celui de l'autre. On aura

$$n_1 = \frac{V}{v_1}, \qquad n_2 = \frac{V}{v_2}.$$

En vertu de la formule de Fresnel relative à la réflexion normale, formule qui vraisemblablement peut s'appliquer à tout cas de réflexion normale (par exemple à la réflexion sur des corps cristallisés), on devra avoir

$$k_0 = \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1}, \qquad h_0 = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}.$$

Mais, comme $k_0 < h_0$, on a successivemment

$$\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} < \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1},$$

$$\left(1 - \frac{1}{n_1}\right)\left(1 + \frac{1}{n_2}\right) < \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)\left(1 + \frac{1}{n_1}\right),$$

$$-\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} < -\frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_1},$$

$$\frac{2}{n_2} < \frac{2}{n_1},$$

$$\frac{2v_2}{V} < \frac{2v_1}{V}.$$

$$v_2 < v_1.$$

Donc la vitesse de propagation du rayon, dont les vibrations circulaires s'accomplissent dans le sens du courant, est plus grande que celle de l'autre rayon circulaire, et la lame considérée fera tourner par transmission le plan de polarisation dans le sens du courant aimantant.

Si le corps est métallique, le rayon circulaire de même sens que le courant, qui prend le coefficient moindre k_0, retardera en outre de φ_0 sur l'autre rayon, et la vibration réfléchie, devenue elliptique, sera tournée en sens contraire du courant. Le fer produit donc le phénomène de Kerr dans le même sens qu'un corps qui, par transmission, fait tourner le plan de polarisation dans le sens du courant.

Cette conséquence semblerait invraisemblable; car on sait que généralement les corps magnétiques font tourner les vibrations en sens opposé, et les diamagnétiques dans le même sens que le courant aimantant; si M. Kundt, par les belles expériences décrites dans son Mémoire déjà cité, n'avait démontré précisément que le fer, le cobalt et le nickel, en couches très minces transparentes, font tourner par transmission le plan de polarisation dans le sens du courant aimantant.

Ainsi donc le résultat obtenu par M. Kundt s'accorde avec ma théorie.

Le pouvoir rotatoire du fer transparent, tel qu'il résulte des mesures de M. Kundt, est de l'ordre de grandeur que prévoit la théorie [1]. En effet, si l'on calcule les

---

[1] J'ai à mon tour vérifié combien est grande, relativement à leur petite épaisseur, la rotation par transparence de lames très minces de fer. J'ai obtenu ces lames, en déposant le fer, par l'électrolyse d'une solution de sulfate de fer ammoniacal, sur des lames de verre faiblement argentées par la méthode de Martin. L'épaisseur et la beauté de la couche dépendent de l'épaisseur de l'argent, du titre de la solution et de l'intensité du courant employé. Il serait trop long de donner des indications sur les conditions plus favorables; mais tout le monde obtiendra de bons résultats après quelques essais.

indices n_1, n_2 pour un corps transparent doué de pouvoir rotatoire, et que l'on calcule k_0 et h_0, on reconnaît que, quel que soit le corps considéré, ces deux quantités ont des valeurs si peu différentes l'une de l'autre, que l'on reste convaincu qu'il est impossible de vérifier expérimentalement l'ellipticité de la vibration réfléchie normalement, quand même on pourrait, pour amplifier le phénomène, faire réfléchir plusieurs fois le rayon entre deux lames parallèles placées sur les pôles opposés d'un électro-aimant. Si donc le fer donne une ellipticité évidente, même par une seule réflexion, il faut en conclure qu'il est doué d'un pouvoir rotatoire par transparence incomparablement plus grand que celui des corps transparents connus.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ACÉTONE;

PAR M. CH. CLOËZ.

Les premières mentions de composés chlorés de l'acétone sont dues à Macaire et Marcet et à Matteucci; mais leurs conclusions sont si peu nettes et leurs expériences si insuffisantes, que l'on ne peut enlever à Kane l'honneur d'avoir découvert le premier composé chloré de l'acétone : c'est son chloral mésitique ou acétone dichlorée.

Il le préparait en ajoutant du chlorate de potasse pulvérisé à un mélange d'acide chlorhydrique et d'acétone; dans ces conditions, on voit en peu de temps se précipiter une huile lourde, qui, lavée à l'eau et desséchée sur le chlorure de calcium, constitue le chloral mésitique. La majeure partie des propriétés de ce composé est assez exactement donnée dans le travail de Kane. C'est, dit-il, une huile lourde qui agit vivement sur les yeux, et cette action persiste pendant quelques jours. Elle forme sur la peau des taches rouges et des ampoules ayant le même aspect que celles que produisent les cantharides, mais guérissant plus difficilement encore.

Une seule erreur réside dans la détermination du point d'ébullition fixé par Kane à 71°; mais il est probable que son produit était partiellement décomposé, car, dit-il, la présence de l'acide chlorhydrique le rend noir et opaque. Liebig reproduisit le même composé en faisant passer un courant de chlore dans l'acétone refroidie. Il obtint ainsi l'acétone dichlorée possédant toutes les propriétés du chloral mésitique de Kane. Ce corps, d'après Liebig, possède d'abord l'odeur du chloroforme; mais, au bout de quelques instants, cette odeur devient piquante et fait pleurer abondamment.

Les propriétés si singulières de ce composé excitèrent l'attention des chimistes qui dès lors se mirent à chercher le moyen de produire les autres composés chlorés de l'acétone, soit en faisant réagir une source de chlore naissant sur l'acétone elle-même, soit en faisant passer un courant de chlore sur des composés qui, dans des circonstances spéciales, pouvaient donner lieu à une production d'acétone. Les recherches se succédèrent très rapidement.

M. Riche obtint la monochloracétone en faisant passer le courant électrique produit par trois éléments Bunsen dans un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique. L'hydrogène se dégage au pôle négatif, le chlore se porte sur l'acétone et produit une huile lourde constituant l'acétone monochlorée sensiblement pure. Presque en même temps, M. Bouis avait obtenu la trichloracétone et l'acétone tétrachlorée en faisant passer un courant de chlore dans un mélange d'acétone et d'alcool méthylique. Pour distinguer ces deux produits, il les convertissait en hydrates qu'il séparait par cristallisations fractionnées. Les hydrates, traités par l'acide chlorhydrique gazeux, régénéraient les acétones chlorées.

Telles sont les recherches qui portèrent sur l'acétone elle-même. Les travaux dirigés suivant le second ordre d'idées, action du chlore sur des corps pouvant produire de l'acétone sous diverses influences, furent beaucoup plus nombreux.

C'est ainsi qu'en décomposant l'acide citrique par le chlore au soleil, M. Plantamour obtint un corps chloré oléagineux dont il représentait la composition par

$$C^8Cl^8O^3 \quad (C = 6,\ O = 8,\ H = 1).$$

M. Stædeler montra que ce corps n'était autre que l'acétone perchlorée; en 1854, M. Stædeler obtint l'acétone pentachlorée en dissolvant à l'ébullition un mélange d'acide

quinique et de chlorate de potasse et ajoutant à la solution bouillante de l'acide chlorhydrique concentré.

Tous les composés chlorés de l'acétone étaient ainsi découverts; mais, comme pour chacun d'eux il peut exister des composés isomériques, les recherches continuèrent : mon père prépara l'acétone pentachlorée par l'action du chlore, sur une dissolution de citrate de sodium.

MM. Gottlieb et Morawski montrèrent de même qu'il se formait une notable quantité d'acétone trichlorée dans l'action du chlore sur l'acide citraconique ou sur les citraconates alcalins. Nous aurons du reste occasion de revenir sur toutes ces recherches.

Nous dirons enfin, pour terminer ce court historique de la question, que, dans ces dernières années, MM. Markownikoff, Glütz et Fischer préparèrent un isomère de la dichloracétone en oxydant la dichlorhydrine symétrique. L'importance de ce composé peut se résumer en quelques mots : c'est grâce à lui que M. Grimaux a pu, tout dernièrement, réaliser la synthèse de l'acide citrique, vainement tentée jusqu'alors.

Tous les travaux que nous venons d'énumérer si rapidement eurent plutôt pour but d'étudier la préparation des acétones chlorées que leurs modes de décomposition, qui peuvent le plus souvent se faire d'une manière générale.

C'est en étudiant la décomposition par l'ammoniaque d'un des composés chlorés de l'acétone que nous avons eu l'idée qu'un travail d'ensemble pourrait présenter quelque intérêt. Mais ce n'est pas sans de nombreuses hésitations, dues soit à des produits secondaires incristallisables qui nous cachaient le sens véritable de nos réactions, soit surtout à l'action des plus désagréables que certains de ces produits exercent sur les organes de la vue et de la respiration, que nous avons achevé le travail que nous présentons aujourd'hui.

Ce travail est divisé en trois Parties. Dans la première Partie, nous dirons très brièvement quels sont les appareils et les matières premières qui nous ont servi pour préparer les acétones chlorées que nous étudierons en détail dans la seconde Partie; le dernier Chapitre sera consacré à l'étude de l'action qu'exercent l'ammoniaque et les ammoniaques composées sur les corps dont nous aurons précédemment indiqué les modes de préparation.

INDICATION SUCCINCTE DU MODE D'OPÉRATION.

Il est difficile de préparer, dans un laboratoire, de grandes quantités d'acétone, car la distillation des acétates alcalino-terreux ne donne que de faibles rendements. Dans des expériences faites avec soin (Dumas), 100gr d'acétate de baryte desséchés dans le vide fournirent par la distillation sèche :

Carbonate de baryte	72,2
Charbon	1,2
Acétone	18,3
Eau	6,6
Produits gazeux et perte	1,7
	100,0

Lorsque l'acétate n'a pas été strictement desséché, les rendements sont bien moindres encore et s'élèvent rarement à plus de 5 ou 6 pour 100 après décomposition de la combinaison cristallisée d'acétone et de bisulfite alcalin.

Il est préférable de se servir de l'acétone fournie par le commerce et provenant principalement de la préparation de l'aniline. Cette acétone est livrée à deux états, soit comme acétone ordinaire, soit comme acétone pure. L'acétone ordinaire n'a été distillée qu'une seule fois; l'acétone pure, au contraire, a subi de trois à quatre rectifica-

tions : il est indispensable de la combiner au bisulfite de soude et de décomposer la combinaison bisulfitique par un carbonate alcalin, ou mieux par un acide, pour être sûr d'avoir entre les mains de l'acétone chimiquement pure.

Lorsque l'on veut préparer de grandes quantités d'acétones chlorées, on peut avec avantage se servir de l'appareil suivant :

Le chlore lavé et desséché arrive au fond d'un ballon, renfermant de 200gr à 300gr d'acétone. Ce ballon est placé dans une marmite contenant de l'eau qu'il est facile soit de refroidir en y ajoutant des morceaux de glace ou plus simplement en la renouvelant très fréquemment, soit d'échauffer à une température donnée.

Ce premier ballon communique avec un second par l'intermédiaire d'un tube abducteur plongeant jusqu'aux $\frac{2}{3}$ inférieurs de celui-ci. Ce second ballon, toujours plongé dans l'eau froide, ne sert qu'à condenser les vapeurs de l'acétone lorsqu'elle se volatilise au début de l'opération, par suite de la grande quantité de chaleur dégagée. Un réfrigérant ascendant adapté à ce second ballon assure la condensation complète des vapeurs.

Les avantages de cet appareil sont les suivants :

1° Il permet d'opérer sur de grandes masses d'acétone et, par suite, si le courant de chlore est assez rapide, de préparer facilement de notables quantités de composés chlorés.

2° Grâce au second ballon et au réfrigérant ascendant, on est sûr de ne jamais perdre d'acétone entraînée par le courant gazeux. A cet effet, il est indispensable que le tube qui fait communiquer le premier ballon au second n'arrive pas jusqu'au fond de celui-ci ; car, si le chlore barbote dans l'acétone condensée, il y a toujours du liquide perdu, quelque long que soit le réfrigérant, qui devrait cependant assurer le retour des vapeurs.

3° Ce dispositif permet en outre de se rendre compte chaque jour de l'état où en est la réaction. Il peut être en effet intéressant de savoir quel est, à un moment donné, le produit chloré qui existe en plus grande quantité dans l'appareil.

Il suffit alors d'arrêter le courant gazeux, de remettre dans le premier ballon tout le liquide condensé dans le second, de refroidir soigneusement celui-ci et de chauffer au contraire le premier. Il est alors utile de remplacer par un bain d'huile le bain d'eau dans lequel il était plongé.

On commence par élever doucement la température, et bientôt, vers 30°, l'acide chlorhydrique dissous se dégage tumultueusement, entraînant une notable quantité d'acétone.

Tout ce qui se passe entre 30° et 50° doit être considéré comme de l'acétone non attaquée; car il faut bien remarquer que le dégagement d'acide chlorhydrique facilite la distillation, et que le point d'ébullition des liquides que l'on veut obtenir est toujours considérablement abaissé.

Le thermomètre monte rapidement à 75°-80° et, jusqu'à 110°, il distille de l'acétone monochlorée. De 110° à 130° le composé dichloré passe à la distillation, et, comme il importe, nous le verrons plus loin, de ne pas dépasser cette température, on doit compter comme acétones trichlorée et tétrachlorée (généralement peu abondante) tout le liquide qui n'a pas encore distillé.

On peut ainsi, d'après les indications du thermomètre, se rendre compte de l'état de chloruration de l'acétone mise en expérience.

4° On peut aussi, sans rien changer à l'appareil, varier les conditions de chloruration, qui peut se faire, soit à chaud, soit à froid, soit même en ajoutant un peu d'iode à l'acétone.

L'appareil étant ainsi disposé et pouvant marcher régulièrement, nous avons étudié toutes les circonstances qui permettaient d'obtenir les meilleurs résultats, tant au point de vue du produit le plus chloré qu'il fût possible d'obtenir, qu'en vue du rendement général.

Quatre séries d'expériences ont donc été tentées :

1° En chlorurant par le chlore sec l'acétone bien refroidie ;

2° En opérant d'abord à basse température, et finalement à 100° ;

3° En faisant passer le chlore sur l'acétone bien refroidie tenant de l'iode en dissolution ;

4° En opérant en présence de l'iode, mais en chauffant l'acétone.

Ces expériences ont toutes donné, comme produit final, de l'acétone tétrachlorée : les modes d'opérer sont donc équivalents comme pouvoir chlorurant. Ce résultat n'était pas à prévoir, car les recherches de M. Hugo Müller (1) sur les benzines chlorées ont montré que l'action du chlore sur un liquide organique tenant de l'iode en dissolution peut être beaucoup plus active que l'action du chlore seul.

Examinons la question du rendement en nous rendant compte des manipulations qu'il faut faire subir au mélange des produits chlorés pour l'amener à l'état de principes purs, propres à l'analyse.

Nous ne citerons que les résultats des expériences sur l'acétone refroidie pure ou tenant de l'iode en dissolution.

Les résultats sont les mêmes pour les deux autres séries d'opérations :

1° Un poids non déterminé d'acétone pure a été soumis à l'action du chlore sec. La durée de l'opération fut

---

(1) H. Muller, *Journ. of the Chem.*, t. XV, p. 41 ; 1862.

de six jours, soit soixante heures environ. Le produit de la réaction pèse 153gr et contient 7gr d'acétone non attaquée, soit 4,5 pour 100;

2° Un poids non déterminé d'acétone tenant de l'iode en dissolution est soumis à l'action d'un courant de chlore sec pendant cent heures environ. Le produit de la réaction pèse 404gr et contient 15gr d'acétone non altérée, soit 3,6 pour 100.

La différence de 1 pour 100, que l'on remarque dans ces deux expériences, provient de la durée de l'opération qui ne fut pas la même dans les deux cas, et de la masse d'acétone soumise à l'action du chlore. Cette différence est trop faible pour que l'on ne puisse admettre, avec assez d'exactitude que la vitesse de réaction est la même dans les deux séries d'expériences. Il n'y a donc jusqu'ici aucun avantage à faire réagir le chlore sur l'acétone tenant de l'iode en dissolution.

Nous allons montrer au contraire que ne l'on peut ainsi qu'affaiblir les rendements en citant tous les phénomènes qui se sont produits dans l'essai de purification des 389gr (= 404-15) d'acétones chlorées obtenues en présence de l'iode; le mélange est jaune rougeâtre et fume à l'air en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique. Pour le débarrasser de cet acide et de l'acétone non attaquée, il suffit, avons-nous dit, de le chauffer au bain-marie. Or, pendant cette opération qui a duré une heure trente, le mélange rougit, puis noircit et finit par devenir complètement opaque. Il faut admettre que les produits iodés qui avaient pu prendre naissance se sont détruits sous l'influence de la chaleur.

C'est ici que se présente la difficulté : comment enlever l'excès d'iode? Les alcalis employés en premier lieu altèrent profondément les produits de substitution de l'acétone.

MM. Emmerling et Rich. Wagner (*Lieb. Ann. der*

Chem., t. CCIV, p. 37) ont montré, en effet, que l'oxyde d'argent ou même le carbonate de potasse, en réagissant sur l'acétone chlorée, produit de l'acétylcarbinol

$$CH^3CO\text{-}CH^2OH,$$

qui lui-même à température peu élevée se décompose en donnant des produits bruns.

Nous avons aussi tenté d'enlever l'iode par le mercure ou le fer. Dans les deux cas, il s'est bien formé un iodure métallique, mais les produits sont restés colorés presque aussi fortement qu'avant l'opération.

Toutes ces tentatives étant suivies d'insuccès, on distille le produit encore rouge. Les premières portions passent vers 75° (pression 759). A 150°, le liquide qui distille toujours coloré est accompagné d'un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Ce dégagement s'arrête, et la coloration tend à s'affaiblir vers 170°. A 175°, il ne passe plus rien à la distillation, et il reste dans la cornue une masse charbonneuse et boursouflée.

Les portions distillées réunies pèsent 132gr. Les procédés de décoloration et la distillation ont donc occasionné une perte de 268gr, soit 66,4 pour 100.

Enfin, les 132gr de produits distillés soumis à de nouveaux et longs traitements n'ont donné que 53gr de mélange incolore ou légèrement teinté en rose, distillant de 165° à 175° et constituant ce que l'on peut appeler les produits utiles.

Le procédé de chloruration en présence de l'iode, appliqué comme nous venons de le voir, donne donc seulement 13,1 pour 100 de produits utiles.

Les résultats sont bien plus avantageux avec le chlore seul; 144gr de mélange chloré sont débarrassés de l'acétone non attaquée et de l'acide chlorhydrique dissous par l'action d'une température de 100°, maintenue une heure en-

viron. Le mélange ne s'est nullement coloré, il est jaune paille comme primitivement et très peu acide. On peut donc procéder de suite à sa distillation.

Le liquide commence à bouillir à 115° (pression 755°), il est en pleine ébullition à 162° et dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. Vers 170°, le thermomètre accuse un temps d'arrêt des plus marqués, et la température s'élève peu à peu jusqu'à 200.

Les derniers produits sont à peine colorés en brun très clair : il suffit de les laver pour les avoir incolores. On obtient 123^{gr} de produits utiles, soit 21^{gr} de perte, ci, 14,5 pour 100.

Cette perte devait être due à l'action de la température élevée. Ceci semblait indiqué aussi bien par le dégagement de vapeurs acides que par la formation du résidu noir et boursouflé.

Ces 123^{gr} de matière ont été repris et distillés sous pression réduite avec un appareil Le Bel et Henninger à deux boules.

La distillation commence vers 40° (pression 68^{mm}), un temps d'arrêt très apparent se fait sentir à 90° (pression 22^{mm}), et la distillation est arrêtée à 120° (pression 24^{mm}). Le produit distillé pèse 122^{gr}. Il n'y a donc pas eu de perte.

On peut objecter à ceci que, s'il n'y a pas eu de production de matières noires, s'il n'y a pas eu de dégagement d'acide chlorhydrique, cela tient uniquement à ce que les produits étaient plus purs, ayant été distillés une fois déjà, et ce n'était pas une preuve de l'action décomposante de la chaleur.

Or ces 122^{gr} de produits chlorés, distillés à feu nu dans un ballon surmonté d'un appareil Le Bel à une boule, commencent à émettre des vapeurs condensables à 120° (pression, 757^{mm}), et le mélange noircit déjà.

En fractionnant les produits, on obtient :

Jusqu'à 168°	20 gr
De 168° à 175°	57
De 175° à 200°	27
	104

Tous ces produits sont légèrement colorés en brun ; ils sont acides, et la cornue s'est remplie d'un résidu charbonneux ; du reste, la perte est de 19gr, soit 15,3 pour 100.

Ce nombre est aussi rapproché que possible de celui qui avait été obtenu dans la première opération ; on peut donc dire que l'action d'une température un peu élevée suffit à occasionner une perte de 15 pour 100 environ dans le procédé de chloruration par le chlore seul.

En résumé, si l'on veut obtenir facilement de grandes quantités d'acétones chlorées, il faut :

1° Ne jamais opérer la chloruration en présence de l'iode ;

2° Se servir de l'appareil décrit plus haut en employant, soit l'acétone pure, soit l'acétone brute du commerce.

Nous dirons, dans l'étude détaillée des acétones chlorées, quels sont les cas où l'on doit employer l'un ou l'autre de ces deux produits ;

3° Ne distiller les produits de la réaction sous la pression ordinaire que jusqu'à ce que la température s'élève à 125°-130°. Pour purifier les composés distillant à une température plus élevée, il est indispensable d'opérer sous pression réduite.

Quand ces composés seront convenablement séparés les uns des autres, on pourra, sans inconvénient, leur faire subir une dernière rectification à la pression normale.

ACÉTONE MONOCHLORÉE.

		$CH^2Cl-CH-CH^3$.
C^3........	36	38,921
H^5........	5	5,405
Cl........	35,5	38,377
O.........	16	17,297
	62,5	100

BIBLIOGRAPHIE.

RICHE, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 176.
LINNEMANN, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 122.
WROBLEWSKY, *Zeitschrift für Chem.*, t. V, p. 565.
GLUTZ et FISCHER, *Journ. für prakt. Chem.*, t. IV, p. 52 (1871).
KRIWAXIN, *Zeitschrift für Chem.*, t. VII, p. 270.
MULDER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 1009.
HENRY, » » t. V, p. 190.
BARBAGLIA » » t. VII, p. 467.

Historique.

L'acétone monochlorée a été découverte en 1859 par M. Riche, qui l'obtint en dirigeant dans un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique le courant électrique produit par trois éléments Bunsen. Sous l'influence du courant, l'acide chlorhydrique est décomposé; le chlore naissant réagit sur l'acétone, et la liqueur s'échauffe fortement. Il se forme bientôt des gouttelettes huileuses dont la production s'arrête au bout de vingt heures environ. Ce liquide huileux, purifié par l'agitation avec du massicot et par une série de distillations, constitue l'acétone monochlorée.

Cette méthode ne produit relativement que de petites quantités d'acétone chlorée et ne permet pas de transformer un poids donné d'acétone en dérivé chloré, même si l'on prend le soin, après que la liqueur a été presque épuisée par le passage du courant, de la saturer de nouveau de gaz chlorhydrique.

Malgré cette précaution, il reste toujours un tiers environ d'acétone non attaquée. On peut expliquer ce fait en supposant que la réaction principale

$$C^3H^6O + Cl^2 = HCl + C^3H^5ClO$$

est limitée par la réaction inverse

$$C^3H^5ClO + H^2 = HCl + C^3H^6O.$$

En 1866, Zinnemann produisit la monochloracétone en faisant réagir l'acide hypochloreux et l'oxyde de mercure sur le propylène bromé. Il obtint ainsi un corps bouillant à 118°-120°, doué d'une odeur irritante, et qui, traité par l'hydrogène naissant (acide chlorhydrique et zinc), reproduisait l'acétone.

En 1869, M. Wroblewsky essaye de préparer l'acétone monochlorée par l'action du chlore sur l'acétone additionnée d'un peu d'iode et ne peut produire ainsi que de la dichloracétone.

En 1871, MM. Glütz et Fischer démontrent que le chlore, en agissant sur l'acétone, donne d'abord de la monochloracétone, liquide caustique bouillant à 119°-120°. Dans cette réaction, M. Kriwaxin recommande de recueillir le liquide bouillant jusqu'à 125°.

En 1872, M. Mülder produit la chloracétone en faisant passer 2 atomes de chlore dans 1 molécule d'acétone; comme purification il indique les lavages à l'eau, la distillation sur un mélange de carbonate et de chlorure de calcium, puis le fractionnement.

Il l'obtient également en traitant l'acétone par l'acide hypochloreux.

M. Henry observe sa production dans l'action de l'acide sulfurique sur l'α-épidichlorhydrine

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH^2 \end{array}$$

(obtenue par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine). Après agitation du mélange, on ajoute de l'eau et l'on distille le tout.

En 1874, M. Barbaglia prépare de grandes quantités de monochloracétone en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'acétone refroidie par un mélange de glace et de sel.

C'est là le meilleur procédé de préparation, celui qui permet d'obtenir rapidement la monochloracétone dans un état de pureté des plus satisfaisants.

On peut se contenter toutefois de refroidir simplement l'acétone au moyen d'un courant d'eau continu. On obtient ainsi, au bout de quelques jours, un liquide coloré en jaune paille, laissant dégager à l'air des fumées assez abondantes de gaz chlorhydrique. Ce liquide est chauffé à 50° environ dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, puis distillé, et l'on recueille ce qui passe à 90°-125°, la majeure partie du liquide distillant de 115° à 122°. Quelques distillations fractionnées de degré en degré montrent que la monochloracétone bout à 117°-118°. Sa densité a été trouvée par expérience 1,158 à 13°.

Ce composé est très peu soluble dans l'eau et ne forme pas d'hydrate cristallisé. La vapeur d'eau l'entraîne avec la plus grande facilité. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Les propriétés organoleptiques sont pendant longtemps restées douteuses : quelques auteurs présentent la monochloracétone comme absolument sans odeur, tandis que beaucoup d'autres lui attribuent une action des plus énergiques sur les organes de la respiration.

Cette divergence d'opinions tient à ce que l'acétone monochlorée pure et récemment lavée ne présente à froid aucune odeur irritante, tandis que, distillée depuis quelques jours et conservée dans un flacon non scellé, elle possède une odeur assez désagréable. Il suffit de la laver

avec une eau très légèrement alcaline pour lui enlever ses fâcheuses propriétés.

Réactions.

Le chlore change même à froid la monochloracétone en composés plus profondément substitués.

Le brome, presque sans action à froid, réagit très énergiquement à 100°. Il se forme de la chlorotribromacétone.

La potasse décompose l'acétone monochlorée en donnant du chlorure de potassium et des produits rouges ou bruns. Il est probable qu'il se forme aussi de l'acétylcarbinol $CH^3-CO-CH^2OH$ que M. Emmerling a obtenu par l'action de la potasse ou de son carbonate sur la bromacétone.

L'action de l'ammoniaque est plus intéressante; pour obtenir des résultats constants, il est convenable d'opérer ainsi : on met dans un flacon de 150^{gr} environ quelques centimètres cubes d'acétone chlorée que l'on promène sur toute la paroi du flacon, puis on fait passer un courant rapide de gaz ammoniac sec.

En quelques instants, les parois du flacon se recouvrent d'une couche épaisse de matière blanche d'aspect feutré, entièrement soluble dans l'alcool absolu, mais trop altérable pour que l'analyse en soit possible.

En quelques minutes, cette matière même dans le vide sec et l'obscurité devient jaune, puis brune. A l'air l'altération est encore plus rapide.

La solution alcoolique, moins profondément altérable, laisse du jour au lendemain déposer des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Elle est alors légèrement colorée en brun. Les cristaux sont séparés par filtration. La liqueur alcoolique évaporée dans le vide laisse un résidu jaunâtre que l'on reprend par l'éther.

Après décoloration par le noir animal, on évapore dans le vide.

On obtient ainsi un corps très peu coloré qui, soumis à l'analyse, donne les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,160
	CO^2	0,228
	H^2O	0,140
II.	Matière	0,294
	Az	0,056

	I.	II.
C	49,06	»
H	9,68	»
Az	»	19,05

La formule

$$\begin{array}{l} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

exige

C	49,31
H	9,58
Az	19,17

Ce composé, traité par la potasse caustique, laisse dégager des vapeurs de méthylamine, comme le montrent les analyses suivantes, faites sur le chloroplatinate.

Ce chloroplatinate cristallisé en lamelles a été obtenu au moyen du chlorhydrate de l'amine, sel entièrement soluble dans l'alcool absolu bouillant :

		gr
I.	Matière	0,153
	Pt	0,065
II.	Matière	0,407
	Pt	0,171

	I.	II.
Pt	42,41	42,03

Le chloroplatinate de méthylamine contient

Pt	41,56

L'augmentation de platine que l'on remarque dans ces analyses doit tenir à ce que le corps primitif contenait des traces de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se serait donc formé une certaine quantité de chloroplatinate d'ammoniaque contenant Pt = 44,17 pour 100.

On peut donc dire que la réaction finale du gaz ammoniac sur la monochloracétone est la suivante :

$$C^3H^5ClO + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \left\{ \begin{array}{l} CH^2AzH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} \right.$$

La constitution de l'acétone monochlorée n'est pas douteuse. On doit la représenter par la formule

$$CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

Nous verrons plus loin, par l'étude de l'acétone chlorotribromée, que dans l'hypothèse de Gerhardt et Chancel, sur la constitution de l'acétone (aldéhyde méthylée), on devrait l'écrire

$$C^2H^2ClO\text{-}CH^3.$$

Isomères.

On connaît un isomère de la monochloracétone qui s'en rapproche beaucoup par ses propriétés physiques : c'est l'épichlorhydrine ou oxyde de propylène chloré.

Comme nous aurons souvent, dans la suite, occasion de parler des dérivés de ce composé, il est utile de rappeler ses principales propriétés.

Ce corps, auquel on donne encore le nom de *glycide chlorhydrique*, a été découvert par M. Berthelot et étudié plus complètement par M. Reboul.

On le prépare en faisant agir sur la dichlorhydrine une dissolution de potasse tiède et concentrée.

Ses propriétés physiques se confondent presque avec celles de l'acétone monochlorée.

Sa densité est de 1,194 à 11°.

Il bout à 118°-119°.

Il se combine à l'acide chlorhydrique et à l'acide acétique pour donner des éthers de la glycérine.

Il se combine également à l'eau.

On lui donne la formule

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \Big\rangle O.$$

L'ammoniaque alcoolique réagit sur ce corps en donnant un composé mal défini, l'hémichlorhydramide

$$C^6H^{12}ClAzO^2.$$

Nous étudierons plus loin l'action du chlore et du brome sur l'épichlorhydrine.

ACÉTONE DICHLORÉE.

On connaît actuellement les deux dichloracétones prévues par la théorie. La constitution de l'une est dissymétrique $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CH^3$; la seconde dichloracétone, connue depuis quelques années seulement, doit se représenter par la formule symétrique $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$.

C^3	36	28,348
H^4	4	3,149
Cl^2	71	55,905
O	16	12,588
		100

BIBLIOGRAPHIE.

Acétone dichlorée dissymétrique.

Kane, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XV, p. 152.
Liebig, *Ann. der Pharm.*, t. I, p. 228.
Fittig, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CX, p. 23.
Borsche et Fittig, *ibid.*, t. CXXXIII, p. 111.
Wroblewsky, *Zeitschrift für Chem.*, t. IV, p. 565.

KRIWAXIN, *Zeitschrift für Chemie*, VII, p. 270.
MULDER, *Deutsche Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 1007.
THEERGARTEN, *ibid.*, t. VI, p. 897.
GRABOWSKY, *ibid.*, t. VII, 1438.
O. VOLKEL, *Wien Acad. Bericht.*, t. LXXVII, p. 61.

Isomères et polymères.

BARBAGLIA, *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. VII, 467.
BISCHOFF, *ibid.*, t. VIII, p. 1329; 1875.
MARKOWNIKOFF, *ibid.*, p. 1210 ; 1873.
J. VON HOERMANN, *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 1707.
MULDER, *Zeitschrift für Chem.*, p. 51; 1868.
GLUTZ et FISCHER, *Journ. für prakt. Chem.*, t. IV, p. 52.

Dichloracétone dissymétrique.

L'acétone dichlorée est le premier composé chloré de l'acétone qui ait été connu.

Découvert par Kane, qui lui donna le nom de *chloral mésitique*, il fut étudié de nouveau par Liebig.

Ces deux savants l'obtenaient en faisant passer du chlore sec dans l'acétone, lavant à l'eau le produit obtenu et, finalement, le desséchant sur du chlorure de calcium fondu.

Ce produit oléagineux, d'une densité de 1,33, bouillait à 71°-72° [= (126 F.) (1) Kane], mais non sans décomposition partielle. Son analyse conduit aux chiffres suivants :

	Liebig.	Kane.	Théorie.
C...........	28,0	28,48	28,348
H...........	2,8	3,00	3,149
Cl..........	52,6	56,83	55,905
O...........	16,6	11,69	12,588

En présence de ces analyses et surtout de celles de Kane, il est difficile de s'expliquer le chiffre si peu élevé que ce savant donne pour point d'ébullition de l'acétone dichlorée.

Le chloral mésitique de Kane peut aussi s'obtenir en

(1) Liebig ne donne pas le point d'ébullition.

ajoutant par petites portions du chlorate de potasse pulvérisé à un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique.

Il se précipite bientôt une huile lourde; mais la distillation de ce produit brut n'est pas toujours sans dangers, à cause des composés oxygénés du chlore qui ont pu prendre naissance.

La dichloracétone n'est bien connue que depuis les travaux de Borsche et Fittig qui, démentis par Kriwaxin, ont été confirmés par les expériences de Thergarten. Le procédé usuel de préparation de ce composé consiste à faire passer du chlore pendant assez longtemps dans de l'acétone pure bien refroidie, à chasser l'acide chlorhydrique au réfrigérant ascendant, puis à rectifier le produit. Ici se présente une difficulté : la dichloracétone bout à 120° et l'acétone monochlorée à 117°. Il paraît donc impossible de séparer ces deux composés sans de longues et pénibles rectifications, faites de degré en degré.

On peut y arriver cependant très rapidement en se basant sur les expériences de MM. Mulder et Barbaglia.

D'après ces savants, les produits de l'action du chlore sur l'acétone bien refroidie possèdent encore la composition de l'acétone dichlorée lorsque leur point d'ébullition est à 130°, 150° et même 170°. Il suffira donc, pour séparer la monochloracétone de l'acétone dichlorée, de recueillir les portions 100-125 (acétone monochlorée) et 125-170. Cette dernière, soumise à un certain nombre de rectifications, finit par distiller entre des limites très rapprochées de 120°. Une dernière distillation élimine les produits les plus volatils et donne la dichloracétone pure bouillant à 120°. Cette opération est nécessaire, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. Produit distillant à 119°:

	gr
Matière	0,235
Ag Cl	0,496
Cl pour 100	52,21

II. Produit distillant à 120°:

	gr
Matière	0,167
Ag Cl	0,377
Cl pour 100	55,80

	Cl.
Calculé pour $C^3H^4Cl^2O$	55,90
» C^3H^5ClO	38,37

Le liquide bouillant à 119° renferme donc une certaine quantité d'acétone monochlorée, ce qui montre bien qu'il est indispensable de ne recueillir que les produits distillant à 120°-121°.

La dichloracétone ainsi obtenue est le composé dissymétrique $CHCl^2$-CO-CH^3; c'est un liquide de densité 1,234 à 15°. Elle se combine aisément au bisulfite de soude, en donnant un produit cristallisant avec $3H^2O$.

On l'a souvent décrite comme possédant une odeur des plus désagréables et agissant très énergiquement sur les yeux. Borsche et Fittig, au contraire, prétendent que l'acétone dichlorée possède une odeur agréable et que, si elle attaque les yeux, c'est parce qu'elle contient un produit étranger qu'il est facile (?) d'éliminer par des distillations répétées. Il nous a été impossible d'arriver à ce résultat, bien que l'expérience ait été souvent tentée en redistillant jusqu'à dix ou douze fois de l'acétone dichlorée presque chimiquement pure. On a toujours obtenu un produit agissant très énergiquement sur les yeux.

Mais, dans ce cas, l'opérateur ne doit pas se fier à ses propres sensations, car il est facile de s'habituer à l'odeur de ces produits, odeur qui paraît insupportable à toute personne qui ne les a pas maniés depuis quelque temps.

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque réagit très vivement sur la dichloracétone. Le mélange des deux liquides s'échauffe et brunit rapidement. Si l'on opère en solution alcoolique, il se dépose au bout de quelque temps

une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, et le liquide alcoolique laisse, après évaporation, un résidu cristallin souillé de matières noires et amorphes dont on ne peut le débarrasser complètement.

Ce résidu a été distillé en présence d'une dissolution concentrée de potasse. Les vapeurs alcalines ont été transformées en chloroplatinate qui, après une série de cristallisations fractionnées, donne à l'analyse

	gr
Matière....	0,127
Pt.	0,0517
Pt pour 100...........	40,71

Le chloroplatinate de la base $\left.\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az$ contient Pt pour $100 = 41,56$. Cette analyse, jointe à ce que nous avons dit plus haut à propos de l'acétone monochlorée, montre que l'action finale de l'ammoniaque sur la dichloracétone dissymétrique peut s'écrire

$$C^3H^4Cl^2O + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \left\{\begin{matrix}CHCl(AzH^2)\\ | \\ CO \\ | \\ CH^3\end{matrix}\right.$$

Ce dernier corps, en présence de la potasse, donne la base $\left.\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az$.

Polymères de la dichloracétone dissymétrique.

Nous avons dit plus haut que les produits bruts de l'action du chlore sur l'acétone possèdent encore la composition de l'acétone dichlorée lorsque leur point d'ébullition est de 130°-140° et même 170°. Mais, lorsque l'on rectifie ces produits, leur point d'ébullition s'abaisse peu à peu et vient en définitive se fixer à 120°, température à laquelle distille la dichloracétone.

Un produit plus intéressant et mieux déterminé a été

obtenu par M. Barbaglia dans l'action du chlore sec sur l'acétone pure bien refroidie. On obtient, outre la monochloracétone, un liquide bouillant entre 165° et 170° qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline. Ces cristaux, séparés à la trompe, peuvent donner des prismes volumineux fusibles à 44° et possédant la composition de l'acétone dichlorée. Ces propriétés physiques se rapprochent beaucoup de celles de la dichloracétone symétrique. M. Barbaglia avait admis d'abord que son composé était un polymère de cette dernière acétone, et il en trouvait la preuve dans les variations considérables qu'éprouve la densité de vapeur du corps qu'il avait découvert. Suivant que l'on opère sur un poids plus ou moins grand de matière, cette densité prise à 198° peut varier de 69,67 à 113,35.

M. Bischoff, au contraire, considère ce composé comme de la dichloracétone dissymétrique; car c'est cette acétone que l'on obtient, lorsque l'on soumet le composé de M. Barbaglia à un grand nombre de rectifications.

On arrive à la même conclusion, en étudiant l'action du brome sur ce composé. Il se forme un dichlorodibromacétone identique au corps $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHBr^2$, que l'on obtient en traitant la dichloracétone dissymétrique par le brome à 100°, et présentant de notables différences avec l'acétone $CHClBr\text{-}CO\text{-}CHClBr$, que l'on peut facilement dériver de la dichloracétone symétrique. Nous reviendrons plus loin sur ces acétones chlorobromées.

Acétone dichlorée symétrique.

En traitant l'acétone par le chlorure d'iode en présence de l'eau, on obtient la diiodacétone symétrique (VÖLKER, *Liebig's Ann.*, t. CXCII, p. 89). Cette iodacétone, chauffée avec le chlorure d'argent, donne la dichloracétone symétrique, corps cristallisé, d'odeur piquante, fusible à 44° et bouillant sans décomposition à 170°. Ce corps a été peu

étudié, parce qu'il a été jusqu'ici confondu avec le suivant, plus facile à préparer.

Produit d'oxydation de la dichlorhydrine.

On obtient dans cette oxydation, faite soit à chaud, d'après J. von Hœrmann, soit à froid (Markownikoff), un isomère de la dichloracétone que l'on a désignée jusqu'ici sous le nom de *dichloracétone symétrique;* nous lui conserverons provisoirement ce nom.

Dans leur travail sur la synthèse de l'acide citrique, MM. Grimaux et Adam ont indiqué toutes les précautions à prendre dans la préparation de ce corps. Quelques modifications de détail apportées à la méthode suivie par ces savants permettent d'obtenir un rendement un peu meilleur.

On mélange, dans un ballon de 2^{lit} à 3^{lit}, bien refroidi par un courant d'eau, 200^{gr} de dichlorhydrine et 160^{gr} de bichromate de potasse et l'on y ajoute peu à peu un mélange fait à l'avance et bien refroidi de 240^{gr} d'acide sulfurique ordinaire et de 300^{gr} d'eau. L'opération doit durer de trois à quatre heures. On laisse reposer le tout pendant la nuit, on épuise par l'éther et, après dessiccation et évaporation de l'éther, on agite le résidu avec son volume d'une dissolution saturée et froide de bisulfite de soude. Le liquide doit, en quelques minutes, se prendre en une bouillie cristalline, constituant la combinaison de bisulfite et d'acétone dichlorée.

Mais souvent, et probablement par suite d'un phénomène de sursaturation, les cristaux n'apparaissent pas; on les obtient alors, soit par un refroidissement plus énergique, soit plus simplement par l'addition d'un germe venant d'une opération antérieure. La combinaison cristallisée est filtrée à la trompe, lavée à l'éther et comprimée énergiquement à la presse entre des doubles de papier buvard.

Le dichloracétone sulfite de sodium est délayé dans une petite quantité d'eau, puis additionné d'acide phosphorique en présence d'éther. Par évaporation de la solution éthérée, bien desséchée sur le chlorure de calcium, on obtient un liquide incolore qui se prend en masse par refroidissement. C'est la *pseudodichloracétone* symétrique; nous justifierons plus loin cette dénomination.

En employant le carbonate de soude pour décomposer la combinaison bisulfitique, MM. Grimaux et Adam avaient obtenu un rendement d'environ 15 pour 100. Le mode opératoire qui vient d'être indiqué donne toujours un rendement de 24 à 25 pour 100, en tenant, bien entendu, compte de la dichlorhydrine non attaquée que l'on retrouve dans l'éther qui a servi à laver le dichloracétone sulfite de sodium.

La pseudodichloracétone symétrique cristallise en grandes aiguilles fusibles à 43°-44° qui se transforment parfois spontanément, mais surtout en présence d'un peu d'éther, en prismes courts fondant à même température. Elle bout à 170°.

Son odeur est très piquante. Sa dissolution éthérée ou alcoolique, même assez étendue, jouit de propriétés caustiques très énergiques. Une goutte de cette dissolution étendue sur le bras laisse une marque rouge de plusieurs centimètres de diamètre. Il se produit bientôt une ampoule très douloureuse qui met au moins un mois à se guérir. La pseudodichloracétone est donc un corps dans le maniement duquel il faut prendre de grandes précautions.

Action de l'ammoniaque. — On obtient, dans la réaction des deux corps, un produit blanc, cristallisant en grandes lames, très altérables, même dans le vide et l'obscurité; il se forme alors du chlorhydrate d'ammoniaque et des produits noirs et amorphes, solubles dans l'éther et indécomposables par la potasse.

En dissolvant la pseudodichloracétone dans l'éther an-

hydre et y faisant passer un courant de gaz ammoniac, on obtient les mêmes cristaux en grandes lames, après évaporation du dissolvant dans un courant rapide d'azote.

Malgré toutes les précautions prises, les analyses n'ont fourni aucun résultat concordant.

Quelques dosages de chlore et d'azote ont donné

Cl	46,5	à	48
Az	5,11	à	5,6

Action du chlore sur l'épichlorhydrine. — Nous avons vu que l'épichlorhydrine possédait des propriétés très voisines de celles de la monochloracétone. Il pouvait être intéressant de voir si le composé dichloré se rapprocherait également de la dichloracétone.

Ce composé dichloré s'obtient par l'action, à la lumière diffuse, du chlore sur l'épichlorhydrine. Cette action est assez lente. Quand on la juge terminée, on distille et l'on recueille la portion 160-180 qui, soumise à une nouvelle rectification, passe presque tout entière à 170° et qui contient :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	55,21	55,90
H	3,63	3,14
C	28,18	28,34

Ce corps

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad\; O, \\ CH^2 \diagup \end{array}$$

isomère de l'acétone dichlorée, se décompose lentement à l'air en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il est attaqué trèsvivement par l'ammoniaque. Si l'on modère l'action par un refroidissement énergique, on obtient un corps blanc amorphe à peu près insoluble dans l'eau, l'alcoolet l'éther, assez peu stable, mais se conservant cependant quelques heures sans altération sensible. Il donne à l'analyse :

I.	Matière	0,387 gr
	AgCl	0,552
II.	Matière	0,143
	AgCl	0,204
III.	Matière	0,261
	Az	0,0175
IV.	Matière	0,250
	HO^2	0,132
	CO^2	0,327
V.	Matière	0,247
	HO^2	0,136
	CO^2	0,3235
VI.	Matière	0,164
	H^2O	0,855
	CO^2	0,214

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	»	»	»	35,7	35,77	35,63
H	»	»	»	5,9	6,12	5,81
Cl	35,3	35,27	»	»	»	»
Az	»	»	6,72	»	»	»

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^6H^{11}Cl^2AzO^2,$$

qui exige

C	36
H	5,5
Cl	35,5
Az	7

mais, n'ayant pu vérifier cette formule par un dédoublement quelconque du composé, je ne saurais dire quelle peut être la constitution de ce dernier.

Remarques sur la constitution des corps possédant la composition $C^3H^4Cl^2O$.

Nous avons dit plus haut que la dichloracétone dérivée de l'iodacétone symétrique n'était pas identique au corps

appelé jusqu'ici dichloracétone symétrique et obtenu par oxydation de la dichlorhydrine.

Nous voulons ici le démontrer :

I. *Action de différents réactifs sur la dichlorhydrine.* — Dans l'action de quelques réactifs : brome, potasse, agents oxydants, sur la dichlorhydrine, il se forme des corps possédant la composition des acétones substituées et souvent très voisins de celles-ci, mais *jamais* on n'a pu identifier un de ces produits avec un dérivé proprement dit de l'acétone. La potasse, par exemple, donne l'épichlorhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2\,Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad\quad O, \\ CH^2 \diagup \end{array}$$

dont les propriétés physiques se confondent presque avec celles de la monochloracétone.

Le brome réagissant sur la dichlorhydrine donne un composé auquel on assignait pour formule

$$CH\,Cl\,Br - CO - CH\,Cl\,Br;$$

or le composé $CH\,Cl^2 - CO - CH\,Br^2$ peut se dériver de l'acétone. Traitons ces deux corps par le bichlorure de mercure : le second nous donnera la tétrachloracétone symétrique $CH\,Cl^2 - CO - CH\,Cl^2$, contenant 72 pour 100 de chlore, tandis que le premier, qui devrait nous donner cette même tétrachloracétone s'il possédait la constitution qu'on lui suppose, produit un liquide ne renfermant que 43 pour 100 de chlore : sa constitution hypothétique n'est donc pas exacte ; or le brome agit d'abord comme agent d'oxydation : on peut donc dire que la dichlorhydrine ne donne pas toujours une acétone en s'oxydant.

II. *Action du brome sur les composés* $C^3H^4Cl^2O$. — Traitons par le brome à 100° :

1. La dichloracétone ordinaire.
2. La dichloracétone symétrique dérivée de l'iodacétone.

3. La pseudodichloracétone, produit d'oxydation de la dichlorhydrine.

Nous obtiendrons toujours des composés dichlorodibromés. Chauffons-les avec du sublimé corrosif.

1 et 2 donneront le même corps, la tétrachloracétone symétrique.

3 produira dans ces conditions un isomère de la tétrachloracétone, isomère bien distinct des deux composés

$$C\,Cl^3 - CO - C\,H^2\,Cl \quad \text{et} \quad CH\,Cl^2 - CO - CH\,Cl^2;$$

comme il ne peut exister que deux tétrachloracétones, 3 n'est pas une acétone, et cette réaction nous montre que ce composé n'est pas identique à la dichloracétone symétrique dérivée de l'iodacétone.

III. *Action du chlore au soleil.* — Soumettons à cette action la dichloracétone ordinaire et la pseudodichloracétone symétrique : nous obtiendrons deux produits bien différents, possédant tous deux la composition de l'acétone pentachlorée. Comme il ne peut exister qu'une seule pentachloracétone, on est encore une fois forcé de conclure que la dichlorhydrine, en s'oxydant, ne donne pas un dérivé de l'acétone.

Constitution de la pseudodichloracétone symétrique.

Nous ne voyons pour ce corps qu'une seule constitution possible, représentée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2\,Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH\,Cl \end{array} \Big\rangle O$$

qui se déduit de celle de la dichlorhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2\,Cl \\ CH\,OH \\ CH^2\,Cl, \end{array}$$

exactement de la même façon que l'on en a déduit la formule de l'épichlorhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2\,Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad \rangle O. \\ CH^2 \diagup \end{array}$$

On pouvait essayer de vérifier cette formule de différentes manières.

Si la pseudodichloracétone possède la constitution que nous lui donnons, ses propriétés doivent se rapprocher de celles de l'épichlorhydrine.

Or on sait que ce dernier corps se combine facilement à l'acide chlorhydrique à froid et à l'acide acétique à 100° en tubes scellés.

L'acide acétique m'a paru sans action sur la pseudodichloracétone; l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à basse température, agité violemment avec ce composé, s'échauffe en peu de temps; il se déclare une vive réaction; mais, s'il se forme une combinaison, elle est peu stable, car la dissolution chlorhydrique évaporée sur l'acide sulfurique laisse comme résidu le corps primitif.

Il serait possible que les dérivés de l'épichlorhydrine ne puissent pas s'unir aux acides que nous venons de citer avec la même facilité que l'épichlorhydrine elle-même.

D'un autre côté, l'épichlorhydrine et la pseudodichloracétone, traitées par le chlore au soleil, donnent toutes deux des composés pentachlorés qui présentent quelques points de ressemblance.

Dans ces conditions, la formule que nous attribuons à la pseudodichloracétone dérivée par oxydation de la dichlorhydrine ne paraîtra peut-être pas suffisamment prouvée; mais c'est la seule qui rende compte de ses propriétés, maintenant qu'il est démontré en toute rigueur que ce n'est pas une acétone.

ACÉTONE TRICHLORÉE.

C^3	36	22,291
H^3	3	1,854
Cl^3	106,5	65,943
O	16	9,912
	161,5	100

BIBLIOGRAPHIE.

BOUIS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXI, p. 113.
BISCHOFF, *Deutsch. Chem. Gesells.*, t. VIII, p. 1329.
KROEMER, » » t. VII, p. 252.
GOTTLIEB et MORAWSKY, *Journ. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XII, p. 369.

Il peut exister théoriquement deux trichloracétones : l'une ayant pour constitution

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

et l'autre

$$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Ces deux trichloracétones sont connues ; mais, tandis que la première peut s'obtenir absolument pure, la seconde n'est connue qu'à l'état de mélange avec son isomère : ces deux composés, jouissant des mêmes propriétés physiques, sont impossibles à séparer.

I. — *Trichloracétone,* $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$.

Nous verrons plus loin qu'en traitant la dichloracétone dissymétrique par le brome en excès on obtient le composé $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHBr^2$, qui, en présence du sublimé corrosif, se transforme en tétrachloracétone symétrique $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2$.

Lorsqu'au contraire on emploie une quantité insuffisante de brome, on obtient le corps $CHCl^2-CO-CH^2Br$, bouillant à 111° sous 25mm de pression. En présence du chlorure mercurique en solution alcoolique, on obtient un liquide bouillant vers 172°, contenant Cl = 66,1 pour 100 (¹), et possédant par suite la composition de l'acétone trichlorée.

En présence de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, cette acétone ne donne pas de chloroforme, mais une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. De plus, lorsqu'elle est traitée par l'aniline et la potasse, il ne se forme pas de phénylcarbylamine. Elle ne contient donc pas CCl^3 et, par conséquent, ne peut avoir pour constitution que

$$CCl^2-CO-CH^2Cl.$$

La petite quantité de matière dont je disposais et les difficultés de sa préparation n'ont pas permis de pousser plus loin l'étude de ce corps.

II. — *Trichloracétone* $CCl^3-CO-CH^3$.

Cette acétone n'est connue, avons-nous dit, que mélangée à son précédent isomère. Cependant MM. Gottlieb et Morawsky l'ont obtenue *presque* pure en faisant réagir le chlore sur une solution de citraconate de soude chauffée à 100°. Cette acétone cristallise à la longue en tables quadrangulaires solubles dans l'eau (?).

Lorsqu'on la traite par l'ammoniaque aqueuse, on obtient du chloroforme, une très petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, et, si l'on évite tout échauffement, si l'ammoniaque n'est pas employée en trop grand excès, la masse liquide ne noircit pas et contient une grande quantité d'acétamide facile à isoler et à purifier.

(¹) Je me suis assuré que le précipité de chlorure d'argent ne contenait pas de brome.

En ne tenant pas compte du chlorhydrate d'ammoniaque produit, on peut expliquer cette réaction par la formule

$$\left.\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\right\} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ H \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CH^3. \end{matrix}$$

Du reste, le chloroforme s'obtient en quantité presque théorique.

III. — *Mélange des deux isomères (décrit jusqu'ici sous le nom de trichloracétone* $CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^3$).

Par l'action du chlore sur l'alcool méthylique impur (Bouis) ou mieux sur l'acétone (Bischoff), on peut facilement obtenir un liquide bouillant à 172°, de densité 1,418 et possédant la composition de la trichloracétone. Refroidie dans le chlorure de méthyle, cette acétone se prend en longues aiguilles à — 14°. Le thermomètre remonte alors brusquement à — 5°. La solidification du produit n'est jamais complète ; il fond entre — 5° et + 2°.

Cette acétone se combine à l'eau pour former un hydrate à $2H^2O$, fusible à 43°-44°. On a dit qu'elle ne se combinait pas aux bisulfites alcalins. Cependant, dans la réaction des deux liquides, on observe toujours une élévation très notable de température et l'on voit quelquefois la masse se prendre en longues aiguilles. Il y a donc toujours combinaison ; mais soit par suite de sa grande solubilité, soit plutôt parce qu'elle est difficilement cristallisable, elle ne se manifeste le plus souvent que par l'élévation de température.

La constitution de cette acétone a été établie par Bischoff.

En présence de l'aniline et de la potasse, il se produit l'odeur caractéristique de la phénylcarbylamine. Elle doit donc se représenter par le symbole $CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^3$.

Mais, si cette formule était complètement exacte, l'ammoniaque, en réagissant sur ce corps, devrait, comme nous l'avons vu plus haut, donner du chloroforme et de l'acétamide.

Or, s'il se produit du chloroforme, ce n'est qu'en petite quantité ; la liqueur noircit, il est presque impossible d'en retirer de l'acétamide ; mais il se forme toujours une abondante cristallisation de chlorhydrate d'ammoniaque. En évaporant le liquide et traitant le résidu par la potasse caustique, on voit se dégager des vapeurs alcalines qui sont reçues dans l'acide chlorhydrique. En présence du chlorure de platine, il se forme un dépôt de chloroplatinate d'ammoniaque, et il reste en dissolution un chlorure double assez facile à purifier par cristallisations fractionnées. L'analyse conduit aux résultats suivants :

Matière.	gr 0,207
Pt.	0,066
Pt pour 100.	32,15

Le chloroplatinate de la base

$$\left.\begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

contient

Pt pour 100.	32,41

En se guidant, d'après les résultats de l'action de l'ammoniaque sur les acétones précédemment étudiées, on voit que cette base a pris naissance par destruction du composé

$$\begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2\,Az\,H^2, \end{matrix}$$

et l'on a

$$\left.\begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ | \\ CO \\ \\ CH^2\,Cl \end{matrix}\right\} + 2\,Az\,H^3 = Az\,H^4\,Cl + \left\{\begin{matrix} CH\,Cl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2\,Az\,H^2 \end{matrix}\right.$$

La formation de ce composé, d'une part, et, d'autre part, la production de chloroforme en quantité minime montrent bien que l'action du chlore sur l'acétone ne donne pas une trichloracétone pure, mais un mélange de deux isomères. Nous en avons une autre preuve dans la solidification de cette trichloracétone. Ce composé, à point d'ébullition fixe, ne fond pas à une température déterminée, ainsi que cela a lieu pour les corps chimiquement purs.

Les cristaux en aiguilles que l'on obtient par refroidissement dans le chlorure de méthyle baignent dans un liquide tellement visqueux qu'il est impossible de les en séparer, même par filtration à la trompe. Ce liquide est un peu plus soluble dans l'éther que les aiguilles cristallines qui l'accompagnent; mais, même par ce moyen, la séparation n'est jamais complète; il est impossible d'obtenir un liquide absolument exempt de cristaux.

Néanmoins, on peut dire que des deux acétones trichlorées, l'une est liquide même à basse température, l'autre est solide et fond vers — 5° (ce chiffre n'étant, bien entendu, qu'une première approximation).

ACÉTONE TÉTRACHLORÉE.

$$C^3H^2Cl^4O \left\{ \begin{array}{l} CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^2Cl \\ CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2. \end{array} \right.$$

C^2	36	18,367
H^2	2	1,021
Cl^4	142	72,448
O	16	8,164
	196	100

BIBLIOGRAPHIE.

Bouis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXI, p. 111.
Bischoff, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1329 (1875).

Il existe deux acétones tétrachlorées : l'une est dissymétrique

$$CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^2Cl,$$

l'autre est de formule symétrique

$$CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2.$$

I. — *Tétrachloracétone dissymétrique.*

Cette acétone a été découverte par M. Bouis dans l'action du chlore à la lumière diffuse sur l'esprit de bois probablement impur et renfermant de l'acétone. Dans cette expérience, il se produit un liquide huileux constituant l'acétone trichlorée et un corps cristallisé que M. Bouis désigne sous le nom de *chloromésitate de méthylène*. L'action prolongée du chlore sur ce composé dissous dans l'esprit de bois non altéré donne naissance à une huile jaune qui, par son exposition à l'air, se prend en une masse cristalline. Ces cristaux, d'après les analyses de M. Bouis, constituent l'hydrate d'acétone tétrachlorée

$$C^3H^2Cl^4O + 4H^2O.$$

En distillant ce corps sur l'anhydride phosphorique, on obtient la tétrachloracétone.

Pour préparer ce même composé, M. Bischoff part d'un mélange d'acétone et d'alcool méthylique et le traite par le chlore. Le produit de la réaction est chauffé au réfrigérant ascendant, puis distillé en ayant soin de ne recueillir que ce qui passe après 130°. On fractionne, et l'on mélange avec de l'eau froide la portion distillant entre 160° et 180°. Une cristallisation fractionnée donne comme produit le moins soluble l'hydrate de tétrachloracétone. Le produit anhydre s'obtient en traitant ce composé par le gaz chlorhydrique sec.

Il est plus simple de se servir non d'un mélange d'acétone et d'alcool méthylique, mais de l'acétone du com-

merce. On fait passer le courant de chlore dans ce produit qui s'échauffe notablement (il est essentiel de ne pas refroidir), et, quand on juge l'action terminée, on distille le tout en recueillant ce qui passe entre 170° et 190° : c'est un mélange d'acétone trichlorée et tétrachlorée.

Par une série de distillations fractionnées, faites de préférence sous pression réduite, on isole la tétrachloracétone, bouillant à 180°-182°.

Lorsque l'on fait les fractionnements à la pression ordinaire, il reste après chaque opération une huile noire dans l'appareil distillatoire. Cette huile émet des vapeurs brunes qui peuvent colorer le produit. Dans ce cas, on l'agite avec de l'eau, on laisse reposer dans un endroit frais, et l'on filtre à la trompe les cristaux d'hydrate. Ces cristaux sont décomposés par l'acide chlorhydrique sec. Il se sépare une couche huileuse que l'on sèche sur le chlorure de calcium et que l'on distille : on obtient ainsi la tétrachloracétone complètement incolore, mais brunissant peu à peu au contact de l'air et de la lumière.

M. Grabowsky (*Deutsch. chem. Gesells.*, t. VIII, p. 1438) est arrivé à des résultats différents en saturant de chlore sec l'acétone pure, d'abord refroidie, puis chauffée au bain-marie. Il obtient par la distillation du produit un liquide dense et brun qui passe entre 170° et 180°. Après plusieurs rectifications, ce liquide bout à 186° et possède la composition de la méthylpropylacétone trichlorée $CCl^3 - CO - C^3H^7$. La potasse le décompose avec formation de chloroforme.

Dans de nombreuses expériences, je n'ai jamais observé la production d'un corps possédant cette composition et distillant à 186° (pression = 735). Il est donc probable que la formation de ce composé dépend de l'acétone employée.

La tétrachloracétone constitue un liquide limpide, incolore quand il a été récemment distillé, bouillant à 180°-182°, d'une densité de 1,482 à 17°.

Elle est très avide d'eau et donne un tétrahydrate qui fond sans décomposition à 39°.

Sa formule de constitution est dissymétrique

$$CCl^3\text{-}CO\text{-}CH^2Cl;$$

M. Bischoff, le premier, l'a fait voir en traitant cette acétone par l'aniline et la potasse. Il se développe, dans ces conditions, l'odeur caractéristique de la phénylcarbylamine. Cette constitution se démontre encore plus simplement par l'action de l'ammoniaque aqueuse. Il se produit du chloroforme, et la liqueur s'échauffe, puis noircit. En refroidissant énergiquement la tétrachloracétone, et surtout en ayant soin de ne pas employer un trop grand excès d'ammoniaque, on observe la formation de monochloracétamide

$$\left.\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\right\} + AzH^3 = CHCl^3 + Az\begin{matrix} /\!\!/ H^2 \\ \diagdown CO\text{-}CH^2Cl. \end{matrix}$$

Tétrachloracétone symétrique $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2$.

Le brome, en réagissant sur la dichloracétone dissymétrique, donne, comme nous le verrons plus loin, une dichlorodibromacétone $CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHBr^2$ qui sert à préparer la tétrachloracétone symétrique.

Le chlorure de potassium est sans action sur l'acétone chlorobromée: le chlorure d'argent ne réagit que très imparfaitement; seul, le chlorure mercurique donne des résultats plus complets.

On chauffe, en tubes scellés à 100°, la dichlorodibromacétone anhydre, avec un excès de chlorure de mercure en suspension dans l'alcool. La réaction est complète au bout de quelques heures; on évapore le contenu des tubes au bain-marie et l'on procède à la distillation du résidu. C'est la seule difficulté de l'opération; car les sels mercuri-

ques, très volatils, sont entraînés par les vapeurs de la tétrachloracétone et viennent avec cette dernière se condenser dans le récipient refroidi. On ne peut s'en débarrasser que par des distillations fractionnées très minutieuses, de sorte que le rendement, loin d'être théorique, est des moins satisfaisants. Pour purifier la tétrachloracétone, on la combine à l'eau, on fait cristalliser plusieurs fois l'hydrate obtenu et l'on ne doit considérer ce composé comme pur que lorsque les eaux mères alcooliques ne contiennent plus trace de mercure. On traite alors l'hydrate obtenu par le gaz chlorhydrique sec, on sépare la couche huileuse et on la dessèche sur le chlorure de calcium fondu. Une dernière rectification donne un produit pur.

Matière..................	0,196
Ag Cl....................	0,5735
Cl	0,1419

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	72,40	72,44

La tétrachloracétone, ainsi obtenue, constitue un liquide incolore bouillant à 179°-181°, dont la densité se confond avec celle de la tétrachloracétone dissymétrique. Elle se combine très aisément aux bisulfites alcalins et donne, au contact de l'eau glacée, un hydrate cristallisé en aiguilles, fondant sans décomposition à 47°-48° et se solidifiant à 40°. L'action de l'ammoniaque ou même de l'aniline sur cette tétrachloracétone ne donne pas de résultats précis. Il se produit, même à basse température, des corps noirs mélangés de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cependant, dans aucune de ces actions, il ne se produit de chloroforme; l'aniline, en présence de la potasse, ne donne pas de phénylcarbylamine; il faut en conclure que ce corps ne renferme pas CCl^3, mais que sa molécule est symétrique.

Les propriétés physiques de leurs hydrates différen-

cient nettement les deux tétrachloracétones isomères.

En soumettant au même traitement par le sublimé corrosif une certaine quantité (15gr environ) d'acétone (?) dichlorodibromée que je devais à l'obligeance de M. Grimaux, professeur à l'École Polytechnique, et qui avait été obtenue dans l'action du brome sur la dichlorhydrine, je devais reproduire une acétone tétrachlorée; il n'en est rien. Il ne se forme qu'un liquide huileux, sans point d'ébullition bien fixe. La partie bouillant aux environs de 180° donne à l'analyse :

	gr	gr
Matière...........	0,2165	0,2505
Ag Cl....	0,401	0,459
Cl	0,0992	0,1135
Cl pour 100.......	45,82	45,31

Ce corps n'est pas une tétrachloracétone. A la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'ammoniaque aqueuse. Les dérivés par oxydation de la dichlorhydrine ne sont pas, nous l'avons démontré, des acétones, mais probablement des épichlorhydrines chlorées ou bromées dérivant du glycide chlorhydrique

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad \rangle O. \\ CH^2 \diagup \end{array}$$

Le chlorure de mercure aurait peut-être une action spéciale sur ces composés. En traitant par le brome le composé résultant de l'oxydation de la dichlorhydrine symétrique (Markownikoff), on obtient un isomère de l'acétone dichlorodibromée, qui, d'après la formule que M. Markownikoff donne au corps qu'il a préparé, ne peut posséder que la constitution CHClBr-CO-CHClBr.

Si c'est bien là sa constitution, elle devait, en présence du chlorure de mercure, donner la tétrachloracétone symétrique.

On obtient un corps fumant à l'air, sans point d'ébullition nettement fixé, mais voisin de 180°, à odeur désagréable, ne se combinant pas aux bisulfites alcalins.

Ce corps possède la composition de la tétrachloracétone

		gr
I.	Matière	0,2483
	Ag Cl	0,724
	Cl	0,1791
II.	Matière	0,302
	Ag Cl	0,883
	Cl	0,2184

	I.	II.	Calculé.
Cl...	72,13	72,31	72,44

Mais, à l'inverse des composés précédemment étudiés, il se dédouble au contact de l'ammoniaque ou de l'aniline, sans donner de chloroforme, sans donner non plus de chlorhydrate de ces bases, mais en produisant de la dichloracétamide en présence de l'ammoniaque, de la dichloracétanilide en présence de la phénylamine. Il est inutile d'ajouter que cette dernière base ne donne pas de phénylcarbylamine, lorsqu'on la fait réagir sur le composé en présence de la potasse.

La dichloracétamide a été caractérisée par sa teneur en chlore et son point de fusion, la dichloracétanilide par son point de fusion seulement

Il faudrait conclure de ces expériences : ou bien qu'il existe deux tétrachloracétones symétriques bien distinctes, ou bien que le corps appelé jusqu'ici *dichloracétone symétrique,* et obtenu par l'oxydation de la dichlorhydrine, n'est pas une acétone (voir *dichloracétone*).

Or il est à remarquer qu'en traitant l'iodacétone symétrique (dérivée de l'acétone et non d'un éther de la glycérine) (¹) par le chlorure d'argent, on obtient un dérivé

(¹) Cette iodacétone a été préparée par l'action du chlorure d'iode sur l'acétone.

dichloré possédant toutes les propriétés physiques du composé découvert par M. Markownikoff et l'on a admis l'identité de ces deux produits.

J'ai traité cette dichloracétone par le brome. Le produit obtenu a été chauffé avec une dissolution alcoolique de chlorure de mercure et soumis aux manipulations décrites plus haut.

Il s'est formé une petite quantité d'un liquide bouillant vers 180°, se combinant aux bisulfites, donnant un hydrate fusible à 47°, possédant la composition de l'acétone tétrachlorée (1) et ne donnant par l'ammoniaque ni chloroforme ni dichloracétamide, mais des produits instables, noircissant rapidement et se convertissant en partie en chlorhydrate d'ammoniaque : ce corps est donc identique avec la tétrachloracétone symétrique. Ce qu'il faut en conclure, c'est que le corps obtenu par oxydation de la dichlorhydrine et la dichloracétone dérivée de l'iodacétone symétrique ne sont pas identiques au point de vue chimique. La dernière est certainement une acétone. Le premier composé, au contraire, dérive très probablement de l'épichlorhydrine et doit s'écrire

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CHCl \end{array}\!\!\!\!\begin{array}{l} \\ \\ \diagdown \\ \quad \rangle O. \\ \diagup \end{array}$$

Plus loin (*voir* acétone pentachlorée), nous aurons une autre preuve de la non-identité de ce corps avec les acétones.

---

(1)

	gr
Matière	0,157
AgCl	0,4582
Cl	0,1134
Cl pour 100	72,20

ACÉTONE PENTACHLORÉE.

$CCl^3-CO-CHCl^2$.

C^3	36 gr	15,618 gr
H	1	0,433
Cl^5	177,5	77,008
O	16	6,941
	230,5	100

BIBLIOGRAPHIE.

STAEDELER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p. 277.
FITTIG, *Jarhresbericht über die Chemie für* 1859, p. 345.
S. CLOEZ, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 642 ; 1859.
S. CLOEZ, *ibid.*, t. LIII, p. 1120 ; 1861.
CH. CLOEZ, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 648 ; 1881.
CH. CLOEZ, *ibid.*, t. XXXIX, p. 636 ; 1883.

Staedeler est le premier auteur qui parle de l'acétone pentachlorée. Il dit (1854) l'avoir obtenue en faisant réagir le chlorate de potasse sur un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique. Il vit plus tard (1859) que, dans ces circonstances, il ne se forme pas d'acétone pentachlorée, mais bien de l'acétone trichlorée, comme Fittig le reconnut aussi à la même époque.

Néanmoins il parvint à obtenir la pentachloracétone par l'action du même mélange chlorurant sur l'acide citrique : nous aurons à revenir sur cette préparation.

Depuis Staedeler, on ne parla plus de l'acétone pentachlorée jusque dans ces derniers temps : cependant quelques savants la préparèrent par différents procédés ; mais, entraînés par des découvertes antérieures, ils en méconnurent la véritable composition et ne la rattachèrent pas à l'acétone : il est nécessaire d'entrer dans quelques détails à ce sujet.

En 1847, M. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 488), traitant le citrate de potasse en solution aqueuse par le brome, obtint un corps cris-

tallisé en aiguilles qu'il appela *bromoxaforme* et auquel il attribua la formule $C^6HBr^5O^4$, $C = 6$, $H = 1$, $O = 8$.

Plus tard, mon père, en traitant l'alcool méthylique par le brome, obtint un corps également cristallisé qu'il considéra comme isomère du bromal $C^4HBr^3O^2$ et proposa de nommer *parabromalide*. La parachloralide $C^4HCl^3O^2$ s'obtenait de la même façon en traitant l'alcool méthylique par le chlore : c'est un liquide huileux qui, sous l'influence de la potasse, donne du chloroforme et un formiate alcalin.

En 1862, mon père, en faisant réagir le chlore sur les citrates alcalins, obtint un liquide identique au produit final de l'action du chlore sur l'esprit de bois à l'abri des rayons solaires. Ce liquide avait la composition de l'éther méthylacétique pentachloré $C^6HCl^5O^4$. Les alcalis caustiques le décomposent en dichloracétate, chlorure et carbonate, l'ammoniaque alcoolique donne de la dichloracétamide.

Le bromoxaforme de M. Cahours, possédant une composition analogue et des propriétés absolument parallèles, devenait l'éther méthylacétique pentabromé.

M. Steiner 1874 (*Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. VII) confirma cette constitution du bromoxaforme en réalisant sa production synthétique. Il l'obtint en faisant réagir le brome à 150° sur l'acétate de méthyle.

D'un autre côté, M. Mulder (*Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 287) avait admis, dès 1864, l'identité du bromoxaforme avec l'acétone pentabromée.

En 1874, M. Grimaux (*Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 22) reprit l'étude complète de cette question controversée et établit d'une manière indiscutable l'identité complète de l'acétone pentabromée et du bromoxaforme.

Il résulte de cette longue discussion (1847-1874) que la parachloralide et l'acétate de méthyle pentachlorée sont de l'acétone pentachlorée obtenue par mon père comme je l'ai dit plus haut.

Préparation. — Pour obtenir la pentachloracétone, Staedeler emploie un mélange d'acide quinique et de chlorate de potasse dissous dans l'eau bouillante, auquel il ajoute par petites portions de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit recueilli dans le récipient est cohobé, distillé de nouveau, séparé de l'eau qui passe en même temps et rectifié sur le chlorure de calcium fondu. Comme mode de purification, Staedeler conseille de recouvrir l'acétone bien refroidie d'une petite quantité d'eau glacée. Dans ces conditions il se forme un hydrate cristallisé que l'on comprime et qui, décomposé par simple élévation de température, donne la pentachloracétone pure.

Ce procédé n'est pas sans quelques inconvénients : les rendements sont presque insignifiants eu égard à la quantité d'acide organique sur lequel on opère. En outre, si l'on ne prend pas le soin de laver l'acétone chlorée avec des dissolutions alcalines (ce qui la décompose partiellement), il se produit souvent des explosions dangereuses, dues probablement au mélange de l'acétone avec des traces de composés oxygénés du chlore. L'action du chlore sur les citrates alcalins ou sur une dissolution d'acide citrique ne présente pas les mêmes risques d'explosion.

Il est avantageux d'opérer de la manière suivante :

La dissolution citrique (acide = 100, eau = 150) coule goutte à goutte sur de la pierre ponce placée dans une allonge de verre entourée par un manchon de cuivre rempli d'eau bouillante.

Cette allonge est placée dans le goulot d'un flacon bitubulé dont la seconde tubulure livre passage au courant de chlore qui doit cheminer de bas en haut à travers la ponce sur laquelle coule l'acide citrique.

Dans ces conditions, le contact est intime et on ne tarde pas à voir se déposer dans le flacon bitubulé une huile lourde dont la quantité va en augmentant peu à peu sans dépasser toutefois une certaine limite. Cette matière oléa-

gineuse, lavée par une solution très faible de carbonate alcalin, puis à l'eau pure, bout entre 190° et 195°.

Une seconde distillation l'amène à bouillir régulièrement à 192° sous 753mm. Sa teneur en chlore montre que c'est bien l'acétone pentachlorée :

	gr
Matière	0,244
Ag Cl	0,756
Cl	0,187

	Trouvé.	Calculé.
Cl	76,75	77,0

La dissolution aqueuse surnageant l'acétone pentachlorée, abandonnée à elle-même pendant l'hiver, a laissé déposer des cristaux d'acide citrique présentant une forme toute différente de celle que l'on est habitué à rencontrer [1].

---

[1] Ces cristaux possèdent la même composition que ceux du commerce.

I. — *Cristaux séchés à* 100° :

	gr
Matière	0,467
H^2O	0,196
CO^2	0,637

II. — *Cristaux séchés dans le vide sec :*

	gr
Matière	0,498
H^2O	0,210
CO^2	0,678

	I.	II.	Calculé pour $C^6H^8O^7$.
C	37,2	37,13	37gr,5
H	4,64	4,67	4gr,16

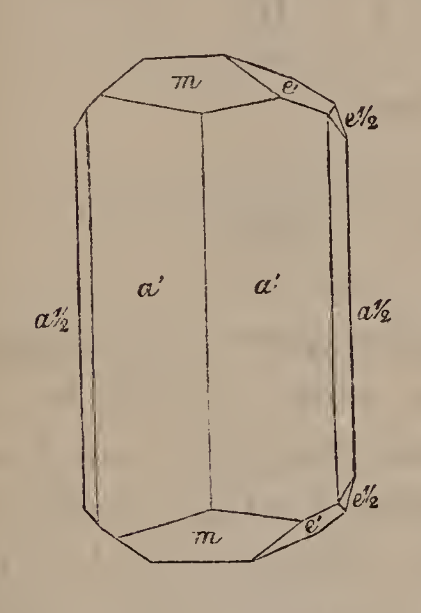
Ils perdent à 100° environ 8,5 pour 100 de leur poids, ce qui correspond à 2 molécules d'eau de cristallisation. Tous les caractères chimiques de ce composé sont ceux de l'acide citrique ; mais, tandis que cet acide se présente généralement sous forme de cristaux grossièrement sphériques, c'est-à-dire aussi larges et épais que longs, les cristaux obtenus dans la préparation de l'acétone pentachlorée sont longs, aplatis, et offrent quatre faces largement développées, formant un prisme d'angle

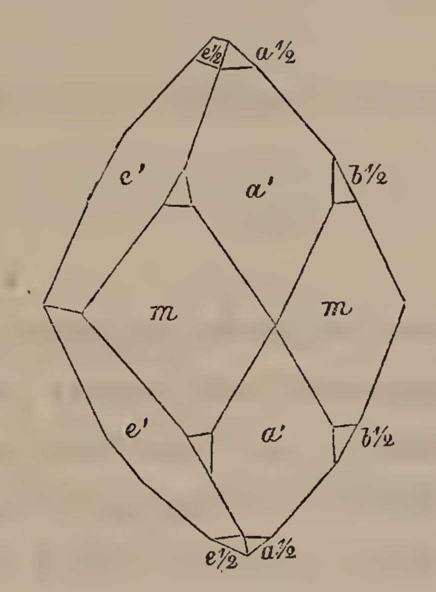
La pentachloracétone préparée ainsi est absolument identique à celle que Staedeler et mon père avaient ob-

---

très aigu (45° environ), terminé par des pointements de huit faces souvent à peine visibles. Un clivage très net parallèle à la base p, un second

Fig. 1.





moins distinct parallèle à h^1, se retrouvent dans les deux formes cristallines. Les angles que font les différentes faces entre elles sont également identiques dans ces deux sortes de cristaux.

Angle des faces.	Acide citrique, forme anormale.	Acide citrique, cristaux habituels.
	° ′	° ′
$m : m$	112.6	112.2
$a^1 : a^1$	134.53	»
$m : a^1$	148.55	»
$m : e^1$	118.42	118.3.0
$e^1 : e^1$	117.40	117.5.6
$p : a^1$	112.33	»
$p : a^{\frac{1}{2}}$	129.12	»
$p : e^1$	121.10	»
$p : e^{\frac{1}{2}}$	140.30	»
$e^1 : a^1$	101.15	101.7
$a^1 : a^{\frac{1}{2}}$	163.21	163.1.0
$e^1 : e^{\frac{1}{2}}$	160.40	160.2.0
$a^{\frac{1}{2}} : a^{\frac{1}{2}}$	101.36	»
$e^{\frac{1}{2}} : e^{\frac{1}{2}}$	101	»

La base p se rencontre rarement; les autres faces sont communes et se présentent toutes ensemble sur la majeure partie des cristaux.

tenue dans les conditions que nous avons déjà énoncées.

L'ammoniaque aqueuse réagit très violemment sur cette acétone et la dédouble très nettement en dichloracétamide et chloroforme

$$C^3H^5ClO + AzH^3 = CHCl^3 + \left\{ \begin{matrix} C^2HCl^2O \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az;$$

de même l'aniline donne la réaction

$$C^3H^5ClO + C^6H^7Az = CHCl^3 + \left\{ \begin{matrix} C^2HCl^2O \\ HC^6H^5 \end{matrix} \right\} Az.$$

Il est facile de préparer de grandes quantités de pentachloracétone, en faisant réagir au soleil le chlore sec sur l'acétone bien desséchée. L'acétone employée était l'acétone brute du commerce non purifiée. Peut-être avec l'acétone pure arriverait-on à un autre résultat; car M. Fittig (*Jahresb. über die Chem. für* 1859, p. 345) affirme n'avoir pu dépasser le composé dichloré comme terme de chloruration de l'acétone, même en l'exposant longuement à la lumière solaire.

Dumas et Kane (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 94) disent aussi que l'acétone dichlorée est le produit ultime de l'action du chlore sur l'acétone, même si l'on opère à 100° ou sous l'influence des rayons solaires.

Quoi qu'il en soit, on peut, dans les conditions *indiquées plus haut,* transformer l'acétone en un mélange de pentachloracétone et d'acétone perchlorée. Ces liquides, bouillant respectivement à 192° et 202°, sont faciles à séparer complètement par cinq ou six distillations fractionnées.

L'acétone pentachlorée obtenue ainsi a le même point d'ébullition et la même densité que celle que l'on produit au moyen de l'acide citrique. Les caractères chimiques de ces deux composés sont identiques. Tous deux, par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, donnent de la dichloracétamide pure :

		gr
I.	Matière	0,213
	H^2O	0,0475
	CO^2	0,1415
II.	Matière	0,274
	H^2O	0,0675
	CO^2	0,143
III.	Matière	0,093
	Ag Cl	0,2075
IV.	Matière	0,134
	Ag Cl	0,2985
V.	Matière	0,251
	Az	0,0264

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour C^2HCl^2O, H^2 Az.
C....	18,14	18,54	»	»	»	18,750
H....	2,51	2,73	»	»	»	2,343
Cl....	»	»	55,29	55,19	»	55,468
Az...	»	»	»	»	10,51	10,937

Ce corps fond à 95° et bout à 235°, comme la dichloracétamide obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther dichloracétique ou sur l'acétone pentachlorée dérivée de l'acide citrique.

Propriétés. — La majeure partie des propriétés physiques de la pentachloracétone a été décrite par Staedeler.

C'est, dit-il, un liquide incolore, possédant une odeur particulière semblable à celle du chloral. Cette odeur ne se manifeste que lorsque la pentachloracétone a été rectifiée depuis longtemps ou qu'elle a attiré l'humidité de l'air.

Elle distille à 192 et peut être facilement entraînée par la vapeur d'eau.

Sa densité est de 1,576 à 14°. L'eau à 0° en dissout $\frac{1}{10}$ environ, mais présente cette propriété curieuse de l'abandonner entièrement vers 50° ou 60°.

Lorsqu'on expose cette solution à basse température, il se dépose des paillettes cristallines qui constituent l'hydrate

$$C^3HCl^5O + 4H^2O.$$

Ces cristaux, ressemblant à ceux de chlorate de potasse, forment des tables rhomboïdales $m : m = 116°24'$.

Ils fondent en se décomposant à 15° et se volatilisent lentement à l'air même à une température plus basse que celle de leur point de fusion.

Constitution. — Staedeler n'a étudié que l'action des alcalis sur la pentachloracétone : en présence de la baryte ou de la chaux, il se développe une odeur de chloroforme; la potasse alcoolique donne du chlorure de potassium et des paillettes d'un sel alcalin particulier.

Mon père, en faisant réagir la potasse sur la parachloralide, obtint du formiate de potasse et du chloroforme. En présence de la même base, l'éther méthylacétique pentachloré lui donna du dichloracétate, du chlorure et du carbonate de potassium. Ce même corps, soumis à l'action de l'ammoniaque alcoolique, donnait de la dichloracétamide.

La constitution de la pentachloracétone peut s'établir très facilement par l'action de l'ammoniaque aqueuse.

Il se forme de la dichloracétamide et du chloroforme : les rendements sont théoriques.

Cette réaction si simple peut s'exprimer par l'équation

$$\left.\begin{matrix} CCl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}\right\} + AzH^3 = \left\{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ H \end{matrix}\right. + \left\}\begin{matrix} CO-AzH^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}\right.$$

Isomères de l'acétone pentachlorée.

La théorie ne prévoit l'existence que d'une seule pentachloracétone : c'est celle que nous venons d'étudier

$$CCl^3-CO-CHCl^2.$$

Cependant on peut obtenir un corps ayant les mêmes réactions, mais non les mêmes propriétés, en faisant réagir le chlore à la lumière solaire sur le produit d'oxydation de la dichlorhydrine, appelé à tort *dichloracétone symétrique*. Cette dichloracétone cristallisée, fondue à une douce chaleur, est versée dans un grand flacon que l'on remplit de chlore sec. L'appareil est ensuite exposé aux rayons solaires. L'absorption du chlore, d'abord assez rapide pour qu'il soit nécessaire de remplir le flacon plusieurs fois par jour, se ralentit peu à peu : on arrête l'opération au bout d'un mois environ.

La dichloracétone cristallisée se liquéfie complètement et donne naissance à un composé fumant à l'air, d'odeur piquante, qu'on lave par une solution très étendue de carbonate de soude, puis à l'eau distillée, et qu'on rectifie sur le chlorure de calcium.

Soumis à l'analyse, ce liquide donne les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,387
	CO^2	0,221
	H^2O	0,015
II.	Matière	0,427
	AgCl	1,334
	Cl	0,332

	I.	II.	Calculé.
C	15,58	»	15,61
H	0,41	»	0,43
Cl	»	77,27	77,00

Ce liquide fume à l'air en se décomposant partiellement (aussi les analyses doivent-elles être faites aussitôt après les rectifications); il possède une odeur piquante, bout à 185°, et sa densité est de 1,617 à 8°. Ses propriétés physiques le distinguent donc déjà de son précédent isomère; mais il s'en différencie bien plus encore par ses

propriétés chimiques, et surtout par l'action que l'ammoniaque aqueuse exerce sur lui.

Par le mélange des deux liquides, on ne peut obtenir qu'un corps blanc cristallisé en grandes paillettes, et jamais de chloroforme, contrairement à ce qui se passait dans le cas précédent. Le composé cristallisé donne à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,156
	AgCl	0,414
	Cl	0,1023
II.	Matière	0,354
	H^2O	0,0485
	CO^2	0,1865
III.	Matière	0,273
	H^2O	0,0395
	CO^2	0,144

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $CO-AzH^2$ | CCl^3.
C.	»	14,38	14,41	»	14,768
H.	»	1,53	1,62	»	1,231
Cl.	65,35	»	»	»	65,538
Az.	»	»	»	8,40	8,615

Ce corps a donc la composition de la trichloracétamide : il en a aussi les propriétés physiques ; car il fond à 139° et bout vers 235°-240°, ce qui ne laisse aucun doute sur son identité.

Il existe donc, outre l'acétone pentachlorée ordinaire donnant par l'ammoniaque de la dichloracétamide et du chloroforme, un isomère dérivé de la pseudo-dichloracétone symétrique donnant par l'ammoniaque de la trichloracétamide sans dégagement de chloroforme.

Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que le composé appelé dichloracétone symétrique dérive, non

pas de la série ayant pour premier terme l'acétone, mais de la série contenant l'épichlorhydrine.

Oxyde de propylène pentachloré.

Nous avons déjà montré que la pseudo-dichloracétone symétrique était loin de pouvoir s'identifier avec l'oxyde de propylène dichloré obtenu par l'action du chlore sur l'épichlorhydrine. Mais il était permis d'espérer que les composés pentachlorés se rapprocheraient l'un de l'autre.

Pour obtenir l'oxyde de propylène pentachloré, on fait réagir le chlore au soleil sur le glycide chlorhydrique ou oxyde de propylène chloré.

La chloruration a marché parallèlement à celle de la pseudo-dichloracétone symétrique, et a été arrêtée en même temps. Il se forme un liquide, d'odeur piquante, fumant à l'air, et qui passe presque entièrement entre 187° et 192°. Cette portion rectifiée sur le chlorure de calcium bout à 178° environ et donne les résultats suivants :

I.	Matière	0^{gr},383
	H^2O	0,011
	CO^2	0,199
II.	Matière	0,288
	H^2O	0,007
	CO^2	0,149
III.	Matière	0,263
	AgCl	0,822
	ClO	0,2033

	I.	II.	III.	Calculé.
C.	14,18	14,09	»	15,61
H.	0,31	0,27	»	0,43
Cl.	»	»	77,18	77,00

Ces analyses donnent des résultats assez peu approchés de la composition de l'oxyde de propylène pentachloré.

Je les crois cependant suffisantes pour montrer que c'est à ce composé que j'ai eu affaire, et non à un autre.

Ce produit fume tellement à l'eau en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, que sa densité n'a pu être prise exactement. Elle est voisine de 1,5.

La réaction de l'ammoniaque sur ce produit est aussi nette que dans les deux cas précédents. Il se forme de la trichloracétamide sans dégagement de chloroforme.

Cette trichloracétamide a été caractérisée par son point de fusion et par des dosages d'azote et de chlore.

I.	Matière	0,243 gr
	Az.	0,0201
II.	Matière	0,128
	Ag Cl	0,336
	Cl	0,083
III.	Matière	0,235
	Ag Cl	0,621
	Cl	0,153

	I.	II.	III.	Calculé.
Az.	8,27	»	»	8,615
Cl.	»	65,01	65,32	65,53

La constitution de l'oxyde de propylène pentachloré est donc

$$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CCl \diagdown \\ | \qquad\quad O \\ CCl^2 \diagup \end{array}$$

On ne peut s'empêcher de trouver quelque ressemblance entre ce composé et celui que nous avons dérivé de la pseudodichloracétone symétrique. Ce dernier a été obtenu très pur, mais il n'en est pas de même du premier, comme le montrent les analyses qui en ont été faites. Cependant, si les propriétés chimiques de ces deux corps se ressemblent, leurs propriétés physiques semblent les

éloigner considérablement l'un de l'autre, au moins dans l'état actuel de la question.

En résumé, il existe trois composés répondant à la formule C^3HCl^5O.

Le premier est la pentachloracétone proprement dite, donnant, par l'action de l'ammoniaque, de la dichloracétamide et du chloroforme.

Le second, dérivé de la pseudo-dichloracétone symétrique, donne, par l'action du même réactif, de la dichloracétamide sans chloroforme.

Le troisième, enfin, est l'oxyde de propylène pentachloré, peut-être identique au précédent et donnant également de la trichloracétamide en présence de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique.

ACÉTONE PERCHLORÉE

$CCl^3\text{-}CO\text{-}CCl^3$.

C^3	36	13,585
Cl^6	213	80,378
O	16	6,037
	265	100,000

BIBLIOGRAPHIE.

PLANTAMOUR, *Berzelius Jahresbericht*, t. XXVI, p. 428.
S. CLOEZ, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 1120.
STAEDELER, *Répert. de Chimie pure*, p. 33; 1860; *Annal. der Chemie und Pharm.*, t. CXI, p. 277.

Historique.

L'acétone perchlorée a été découverte par Plantamour, dans l'action du chlore sur une dissolution d'acide citrique exposée aux rayons solaires. Il se sépare, au bout de quelques jours, un corps huileux, très dense, bouillant vers 200°, auquel Plantamour assigne la formule $C^8Cl^8O^3$ (1).

(1) Dans cette formule et les suivantes, C = 6, H = 1, O = 8.

Ce composé forme avec l'eau un hydrate $C^8Cl^8O^3 + H^2O^2$ et, traité par la potasse alcoolique, donne du chlorure de potassium et un sel particulier dont la composition se rapproche de la formule $C^4Cl^2KO^4$.

Laurent (*Comptes rendus*, t. XXVI, p. 33), guidé par ses idées théoriques, revint sur ce composé et proposa d'écrire sa formule $C^{10}Cl^{10}O^4$ (au lieu de $C^{10}Cl^{10}O^{3,75}$ qu'avait trouvée Plantamour). La décomposition de ce liquide par les alcalis pouvait être

$$C^{10}Cl^{10}O^4 + 8HO$$
$$= C^8Cl^3H^2O^8 (= 2C^4Cl^2HO^4) + C^2O^4 + 6HCl;$$

ce composé dériverait peut-être de l'acide valérique.

Plus tard, Staedeler, après avoir étudié la production de la pentachloracétone par chloruration de l'acide citrique, reprit les analyses de Plantamour et vit qu'elles s'accordaient parfaitement avec la composition de l'acétone perchlorée. Il émit alors l'hypothèse que le composé $C^8Cl^8O^3$ n'était que de l'acétone perchlorée $C^6Cl^6O^2$, donnant avec l'eau un hydrate

$$C^6Cl^6O^2 + H^2O^2$$

et avec la potasse alcoolique du bichloracétate de potasse $C^4HCl^2O^3KO$. Ce dernier fait n'est pas exact. Il vaut mieux admettre que le sel de potassium auquel Plantamour assignait la formule $C^4Cl^2KO^4$ n'est qu'un mélange de trichloracétate et de formiate, dont la production simultanée peut s'expliquer ainsi :

$$C^6Cl^6O^2 + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^4Cl^3KO^4,$$
$$C^2HCl^3 + 4KHO^2 = 3KCl + 2H^2O^2 + C^2HKO^4;$$

mais, outre que ces deux équations représentent le seul phénomène qui puisse se réaliser, on remarque de plus, à l'appui de l'hypothèse que nous venons d'émettre, que la teneur en chlore du composé $C^4Cl^2KO^4$ est presque

identiquement la même que celle du mélange

$$C^4Cl^3KO^4 + C^2HKO^4.$$

Il faut donc admettre que le sel cristallisé en écailles, dont l'analyse fut faite par Plantamour, était non pas du bichloracétate de potasse, comme le suppose Staedeler, mais un mélange à molécules égales de trichloracétate et de formiate.

En 1861, mon père étudia les produits de l'action du chlore sur l'acide citrique. Il obtint un corps qu'il supposa être l'éther méthylacétique perchloré $C^6Cl^6O^4$. C'était de l'hexachloracétone; mais, plus heureux que Plantamour, il vit que ce composé donnait, par l'action de la potasse alcoolique, du chlorure de potassium et du chloracétate de potasse, et par l'ammoniaque aqueuse, de la trichloracétamide.

Préparation. — D'après Plantamour, il ne se dégage pas d'acide carbonique dans l'action du chlore au soleil sur l'acide citrique. Cependant, ce dégagement gazeux est facile à constater en opérant de la façon suivante.

La dissolution d'acide citrique

Acide......................	100
Eau......................	150

est mise dans un grand flacon bouché à l'émeri, que l'on remplit de chlore bien lavé et qu'on expose à l'action directe du soleil. La décoloration du flacon est complète après un ou deux jours. On le remplit de nouveau de chlore et on le laisse se décolorer encore deux ou trois fois, puis on le remplit en même temps qu'un autre flacon de même capacité qui doit servir de témoin; tous deux sont exposés au soleil et, lorsque le premier s'est décoloré, on le fait traverser par un courant d'air dépouillé d'acide carbonique. Au sortir du flacon, les gaz barbotent dans un récipient rempli d'eau de baryte; il se produit un abondant précipité de carbonate de baryte.

Le flacon témoin étant soumis à la même opération, il

ne se forme que des traces de carbonate de baryte, dues probablement aux impuretés du manganèse. L'action du chlore sur l'acide citrique dégage donc une grande quantité d'acide carbonique. Cependant ce gaz se produit bien plus abondamment à la fin qu'au commencement de la réaction, c'est pourquoi il est utile, avant de tenter l'expérience, d'attendre que la solution d'acide citrique ait absorbé 30^{lit} ou 40^{lit} de chlore.

La quantité de perchloracétone, ainsi produite, peut aller jusqu'au quart environ du poids de l'acide citrique mis en expérience; la décomposition n'est jamais complète; il arrive un moment où le chlore n'est plus absorbé, si longtemps que le flacon reste exposé au soleil. On sépare alors la perchloracétone du liquide aqueux qui le surnage. Ce liquide évaporé laisse déposer des cristaux d'acide citrique possédant le faciès particulier qui a été décrit plus haut.

Il est facile de préparer l'acétone perchlorée par l'action directe du chlore sur l'acétone exposée au soleil. On obtient ainsi un liquide légèrement coloré en jaune qui, soumis à la distillation, passe en majeure partie dans les limites 185-220.

A 250°, le mélange est noir : le produit de la distillation est rouge et visqueux. A 290°, ce produit n'a pas changé d'aspect, mais il se forme, dans le col de la cornue et dans le récipient, une belle cristallisation en longues aiguilles.

On opère sur la portion, distillant à 185°-220°, les trois fractionnements 188-194, 194-198, 198-205; la première partie renferme l'acétone pentachlorée; la troisième, soumise à l'analyse, donne :

Matière...............	$0^{gr},190$
AgCl.................	$0^{gr},624$

	Trouvé.	Calculé.
Cl................	81,05	80,37

C'est donc de l'acétone perchlorée presque pure. Une dernière rectification l'amène à un état convenable pour les recherches ultérieures.

Les cristaux, déposés dans le liquide bouillant à 290° ont été exprimés entre plusieurs doubles de papier et lavés à l'alcool dans lequel ils sont peu solubles.

Ils ne sont altérables ni par l'acide sulfurique concentré, ni par la potasse caustique. Un dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Matière.................	$0^{gr},164$
Ag Cl....................	$0^{gr},493$
Cl pour 100............	74,38

Cette analyse, jointe aux caractères physiques et chimiques, montre que ces cristaux constituent le chlorure C^6Cl^6 qui contient $Cl = 74,73$ pour 100.

Ce chlorure s'est probablement formé par décomposition pyrogénée et ne devait pas préexister dans le produit non distillé : ce qui le prouve, c'est que sa production n'est pas constante; car, dans une seconde préparation, on n'a obtenu qu'un mélange d'acétones penta et hexachlorées.

Propriétés. — L'acétone perchlorée est un liquide très fluide, d'une odeur assez faible à basse température; à une température plus élevée, cette odeur devient piquante et réagit d'une façon assez désagréable sur les organes de la vue et de la respiration.

Elle bout à 202-204 sans traces de décomposition. A basse température, elle se solidifie en grandes lames blanches qui fondent à — 2°.

Sa densité à + 12° est 1,744, sa densité de vapeur prise à 248° a été trouvée égale à 9,615.

L'acétone perchlorée est peu soluble dans l'eau, mais forme néanmoins avec ce liquide un hydrate cristallisé

$$C^3Cl^6O + H^2O.$$

Cet hydrate est presque insoluble dans l'eau : on peut s'en assurer par ce fait que l'ammoniaque aqueuse ne produit aucun précipité de trichloracétamide dans l'eau mère des cristaux de l'hydrate. Celui-ci est donc plus insoluble que la trichloracétamide.

Nous avons vu plus haut quelle était l'action de la potasse sur l'acétone perchlorée : l'ammoniaque aqueuse la décompose en chloroforme et trichloracétamide

$$C^3Cl^6O + AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^2Cl^3O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az + CHCl^3;$$

l'aniline donne de même du chloroforme et de la trichloracétanilide.

Chauffée en tubes scellés avec de l'eau à 120°, cette acétone se dédouble très nettement :

$$C^3Cl^6O + H^2O = CHCl^3 + C^2HCl^3O^2.$$

Le chloroforme est facile à isoler. La dissolution aqueuse laisse par évaporation un résidu cristallisé très acide, fusible à 47° et volatil sans décomposition au-dessous de 200° : c'est l'acide trichloracétique.

Isomères. — La théorie ne fait prévoir aucun isomère possible de l'acétone perchlorée $CCl^3-CO-CCl^3$.

Cependant, dans l'action du chlore au soleil sur l'épichlorhydrine, j'ai obtenu 1^{cc} environ de liquide incolore bouillant entre 200° et 210° et baignant quelques cristaux qui, d'après leur aspect et leur résistance aux agents chimiques, doivent être le chlorure C^6Cl^6.

Le liquide séparé de ces cristaux et traité par l'ammoniaque donne du chloroforme et de la trichloracétamide caractérisée par ses points de fusion et de volatilisation. Le manque de matière ne m'a pas permis de faire l'analyse complète de ce composé ; du reste, un liquide bouillant entre des limites aussi étendues devait être trop impur pour essayer d'établir avec certitude sa composition.

Néanmoins son mode de décomposition par l'ammoniaque aqueuse permet de penser qu'il était en grande partie composé d'oxyde de propylène perchloré

$$\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CCl^2 \end{matrix} \Big\rangle O.$$

ACÉTONES CHLOROBROMÉES.

Les corps appelés jusqu'ici *acétones chlorobromées* sont tous, sans exception, dérivés soit de la dichlorhydrine, soit de l'épichlorhydrine.

Il est utile de les énumérer en rappelant leurs principales propriétés pour montrer combien ils diffèrent des véritables acétones chlorobromées obtenues au moyen de l'acétone.

Acétones chlorobromées contenant I *atome de chlore.*

I. *Monochloracétone monobromée* (THEERGARTEN, *Jahresb. für Chem.*, p. 479; 1873). — M. Theergarten traite l'épichlorhydrine par l'acide bromhydrique et oxyde le composé obtenu (chlorobromhydrine de M. Reboul) par le bichromate de potasse. Le produit brut est rectifié et l'on refroidit dans un mélange de glace et de sel les portions distillant entre 176° et 188°. Il se dépose des cristaux qui sont comprimés et purifiés par cristallisation dans l'éther. Leur constitution, d'après M. Theergarten, serait

$$CH^2Cl-CO-CH^2Br.$$

Ces cristaux possèdent une odeur des plus irritantes. Ils fondent à 34°-35° et donnent alors un liquide bouillant à 177°-180°. Peu solubles dans l'eau, ils se dissolvent au contraire très aisément dans l'alcool et l'éther. Avec le

bisulfite de soude ils donnent une combinaison cristallisée.

D'après ce que nous avons dit sur la constitution des dérivés par oxydation de la dichlorhydrine, ce corps doit s'écrire

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad\quad O. \\ CHBr \diagup \end{array}$$

II. *Monochloracétone tribromée* $C^3H^2ClBr^3O$. — Il existe plusieurs composés répondant à cette formule.

Le premier a été obtenu par MM. Claus et Lindhorst (*Jahresb. für* 1880, p. 608) en laissant pendant quelque temps la dichlorhydrine en contact avec du brome et de l'eau. Il se forme de beaux cristaux prismatiques fondant à 50° et ne contenant pas d'eau de cristallisation.

MM. Grimaux et Adam (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 327) ont obtenu un corps ayant même formule que le précédent en traitant l'épichlorhydrine par le brome à la température de 100°.

En employant molécules équivalentes des deux corps et opérant sur 50gr d'épichlorhydrine, la réaction est complète en quatre ou cinq heures. Le produit brut bien refroidi est agité avec de l'eau glacée : il se dépose des cristaux qui sont filtrés à la trompe, et qui constituent, suivant les auteurs, un hydrate d'acétone chlorotribromée.

Cet hydrate, fusible à 55°, est soluble dans l'alcool et inaltérable à l'air; mais il perd de l'eau par la dessiccation. Il se forme alors un corps répondant par sa composition à l'acétone chlorotribromée $C^3H^2ClBr^3O$. C'est un liquide incolore, plus lourd que l'eau, et piquant vivement les yeux ; il se décompose à la distillation même sous pression réduite.

Il est bien évident que ce corps n'est pas une acétone, mais un dérivé bromé de l'épichlorhydrine.

On peut dériver de l'acétone un composé répondant encore à cette formule et qui s'obtient très facilement en traitant l'acétone monochlorée par le brome : il est nécessaire d'opérer à la température d'ébullition de l'eau. Le brome est alors rapidement absorbé, et l'on obtient un corps huileux, d'odeur piquante, coloré en rouge par l'excès de brome employé. Pour le purifier, on le met dans un vase peu profond, et on le recouvre d'une très faible couche d'eau. Il se forme bientôt des cristaux qui, d'abord colorés en rouge, se décolorent peu à peu au contact de l'air et deviennent complètement blancs en quelques heures. Ces cristaux constituent le tétrahydrate

$$C^3H^2ClBr^3O + 4H^2O.$$

Pour obtenir le produit anhydre, on chauffe légèrement l'hydrate, ou bien on le traite par un courant de gaz chlorhydrique sec. L'eau de cristallisation se sépare, on décante la couche huileuse inférieure, on la dessèche et, après distillation sous pression réduite, on obtient un liquide plus lourd que l'eau, qui constitue la chlorotribromacétone anhydre.

		gr
I.	Matière	0,193
	CO^2	0,0749
	H^2O	0,0156
II.	Matière	0,433
	AgCl + AgBr	0,9703

	I.	II.	Calculé.
C	10,59	»	10,92
H	0,91	»	0,60
AgCl + AgBr	»	224,09	224,57

La chlorotribromacétone est un liquide bouillant à 130°, sous une pression de 25^{mm} et à 215° sous la pression normale. Sa densité est de 2,270. Elle possède même à froid une odeur piquante agissant très vivement

sur les organes de la vue et de la respiration. A chaud, cette odeur devient insupportable.

Cette acétone donne très facilement un hydrate peu soluble dans l'eau, mais assez soluble dans l'alcool à 80°, d'où il cristallise en belles tables hexagonales. Malheureusement l'action que ces cristaux exercent sur les yeux et parfois leur altération assez rapide à l'air empêchent de déterminer le système cristallographique auquel ils appartiennent.

Cet hydrate perd très facilement son eau de cristallisation dans le vide, à l'air sec et souvent même à l'air libre; aussi son analyse ne conduit-elle pas à des résultats concordants :

		gr
I.	Matière	0,517
	CO^2	0,1455
	H^2O	0,1614
II.	Matière	0,6125
	CO^2	0,2135
	H^2O	0,084
III.	Matière	0,371
	AgCl + AgBr	0,6755
IV.	Matière	0,263
	AgCl + AgBr	0,4905

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $C^3H^2ClBr^3O + H^2O$.
C	7,68	9,51	»	»	8,96
H	3,47	1,52	»	»	2,49
AgCl + AgBr	»	»	182,12	186,51	183,26

On voit, d'après ces chiffres, que les analyses I et III ont dû être faites sur un produit non complètement desséché. Les analyses II et IV portent au contraire sur des cristaux laissés trop longtemps dans le vide sec et renfermant de l'acétone chlorotribromée anhydre.

Cet hydrate se dissocie déjà à la température ordinaire;

sa décomposition devient complète à 30° environ. Il est donc impossible de le fondre en un liquide clair.

Il existe peut-être un second hydrate d'acétone chlorotribromée, contenant moins d'eau de cristallisation que le précédent. Lorsque l'on prépare l'acétone chlorobromée anhydre en chauffant son tétrahydrate, et que l'on décante la couche huileuse, si l'on ne met pas de chlorure de calcium en présence de celle-ci pour la dessécher, elle se prend parfois en une masse de cristaux très altérables à l'air, ne donnant à l'analyse aucun résultat précis, mais reproduisant par la dessiccation l'acétone chlorobromée anhydre.

En présence de l'ammoniaque aqueuse, et surtout à basse température, la chlorotribromacétone se dédouble très nettement en bromoforme et chloracétamide. Sa constitution est donc

$$CBr^3\text{-}CO\text{-}CH^2Cl.$$

ACÉTONES CHLOROBROMÉES CONTENANT 2^{at} DE CHLORE.

Dichlorodibromacétone.

Claus et Lindhorst, *Berichte*, t. XIII, p. 1209.
Grimaux et Adam, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXII, p. 14.

On peut obtenir plusieurs corps répondant à la formule de la dichlorodibromacétone en faisant réagir le brome, soit sur la dichloracétone dissymétrique, soit sur le composé appelé *dichloracétone symétrique* ou sur les corps qui peuvent lui donner naissance.

I. *Action du brome sur la dichloracétone dite* symétrique. — Le corps appelé par M. Markownikoff *dichloracétone symétrique* s'attaque déjà à froid, quoique très lentement, par le brome : il se forme un produit liquide à la température ordinaire, mais solidifiable par le chlorure de méthyle à —14°. Il ne fond alors qu'aux environs de — 8°. Ce liquide, qui possède la composition de

la dichlorodibromacétone, bout à 135°, sous une pression de 40mm. Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, mais, à basse température, il forme avec l'eau un hydrate cristallisé en très beaux prismes allongés, fusibles à 53°-54°, en se décomposant partiellement. Cet hydrate, d'après quelques analyses peu concordantes, il est vrai, correspond à la formule $C^3H^2Cl^2Br^2O + 4H^2O$. Étant admise, pour le corps découvert par M. Markownikoff, la formule

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CHCl \end{array} \Big\rangle O,$$

le composé que nous venons d'étudier doit être

$$\begin{array}{l} CHBrCl \\ | \\ CH \\ | \\ CBrCl \end{array} \Big\rangle O;$$

car l'action de l'ammoniaque montre qu'il ne contient ni

$$CCl^2Br$$

ni

$$CBr^2Cl.$$

II. *Action du brome sur la dichlorhydrine.* — Cette action a été étudiée principalement par MM. Grimaux et Adam. En chauffant au bain-marie molécules égales de brome et de dichlorhydrine et recueillant ce qui passe à la distillation entre 140° et 160°, sous une pression de 20mm, ces savants ont obtenu un composé liquide transformable en hydrate bien cristallisé, facile à purifier. Cet hydrate perd dans l'air sec son eau de cristallisation, et donne un liquide oléagineux, ayant la composition de la dichlorodibromacétone anhydre, distillant de 140° à 141°, sous une pression de 20mm.

Les cristaux de l'hydrate à $4H^2O$ fondent à 55°-56° et distillent entre 140° et 150° sous 20mm de pression, tout en éprouvant une dissociation partielle.

Les auteurs assignent à ce composé la formule

$$CBr^2Cl-CO-CH^2Cl.$$

Il est facile de voir que ce corps doit théoriquement être identique au précédent : le brome, réagissant sur la dichlorhydrine, commence par l'oxyder, et ce n'est qu'ensuite qu'il se substitue à l'hydrogène.

(Il est à remarquer que MM. Grimaux et Adam n'ont jamais pu isoler le composé de M. Markownikoff qui devait se produire dans la réaction, avant que la substitution du brome à l'hydrogène se fasse dans la molécule.)

Cependant cette identité n'existe pas, bien que les deux corps soient extrêmement voisins. Il n'y aurait, pour s'en convaincre, qu'à comparer leurs propriétés physiques. Le dernier de ces corps contient-il CBr^2Cl comme l'admettent MM. Grimaux et Adam? Je ne saurais l'affirmer, n'ayant pu étudier l'action de l'ammoniaque sur ce composé, mais ce serait le seul moyen d'expliquer les différences considérables qui existent entre deux composés de formation analogue; la formule de ce corps serait donc

$$\begin{array}{l} CBr^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CHCl \end{array} \Big\rangle O.$$

III. *Action du brome sur la dichloracétone dissymétrique.* — En attaquant la dichloracétone par le brome à 100° et purifiant le produit comme nous l'avons déjà dit (voir *Chlorotribromacétone*), on obtient un liquide de densité 2,193, bouillant à 120°, sous 25^{mm} de pression. Il n'est pas solidifiable, même à basse température.

Son analyse conduit aux résultats suivants :

		gr
I.	Matière..................	0,542
	CO^2.....................	0,2402
	H^2O....................	0,395
II.	Matière..................	0,2516
	$AgCl + AgBr$............	0,583

	I.	II.	Calculé pour $C^3H^2Br^2Cl^2O$.
C.............	12,09	»	12,631
H............	0,81	»	0,701
AgCl + AgBr.	»	231,86	232,63

De nombreuses analyses faites sur l'hydrate bien cristallisé oscillent toutes autour de la formule du tétrahydrate.

Il cristallise en tables hexagonales et parfois en losanges, dont l'odeur est des plus désagréables. Il s'effleurit assez rapidement à l'air. Une légère élévation de température le décompose complètement en eau et chlorobromacétone anhydre; mais, avant cette décomposition complète, il se forme un second hydrate encore plus difficile à analyser que le premier, à cause de son peu de stabilité.

En traitant par le brome l'acétone dichlorée bouillant vers 170° et fusible à 45°, obtenue par M. Barbaglia dans l'action du chlore à froid sur l'acétone, on retombe sur le produit précédent : la densité, le point d'ébullition du liquide dichlorodibromé, l'apparence cristalline de l'hydrate, tout est identique : la dichloracétone de M. Barbaglia est donc bien un polymère de la dichloracétone dissymétrique.

L'ammoniaque réagit très vivement sur l'acétone dichlorobromée : le produit obtenu est des plus altérables. Il est peu soluble dans l'éther et l'alcool, complètement insoluble dans l'eau et se transforme en quelques minutes en un mélange de chlorure et bromure d'ammonium souillés de matières brunes amorphes et parfois résinoïdes.

Cette réaction ne semble donc donner aucune indication sur la constitution de la chlorodibromacétone; mais, comme il ne se forme pas de chlorobromoforme, il est facile de voir que cette constitution doit s'exprimer par la

formule $CHCl^2-CO-CHBr^2$. Cette formule est encore vérifiée par ce fait, qu'en traitant ce composé par le chlorure de mercure, on obtient une tétrachloracétone qui ne renferme pas CCl^3.

Acétone chlorobromée contenant 3^{at} *de chlore.*

Ce corps s'obtient en traitant l'acétone trichlorée par le brome à 100°. Le produit obtenu ressemble, quant aux propriétés organoleptiques, aux composés dérivés des acétones monochlorée ou dichlorée. Il donne de même un tétrahydrate $C^3H^2Cl^2Br^2O + 4H^2O$ cristallisé en tables hexagonales. Mais, au lieu que les hydrates précédemment étudiés se décomposent partiellement avant de fondre, celui-ci fond à 48° en un liquide limpide plus dense que l'eau. Sa décomposition ne commence qu'à 75°. Cet hydrate se décompose très facilement dans le vide et l'air sec. Le produit anhydre au contraire est très avide d'eau. Il bout sans décomposition à 190° sous la pression normale, et à 107° sous 25^{mm}.

Son analyse conduit aux résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,290
	CO^2	0,1565
	H^2O	0,026
II.	Matière	0,185
	CO^2	0,099
	H^2O	0,018
III.	Matière	0,4845
	Ag Cl + Ag Br	1,2486

	I.	II.	III.	Calculé.
C	14,72	14,61	»	14,96
H	1,01	1,10	»	0,83
Ag Cl + Ag Br	»	»	257,71	257,17

Sa décomposition par l'ammoniaque ne s'écarte pas de la loi générale de décomposition des acétones chlorées. On

obtient du chloroforme et de la bromacétamide qui est toujours souillée de matières noires dont il est assez difficile de la débarrasser complètement. Cette amide n'a été caractérisée que par son point de fusion et son apparence cristalline.

La constitution de l'acétone chlorotribromée est donc

$$C\,Cl^3\text{-}CO\text{-}CH^2\,Br.$$

Résumé. — Les acétones chlorobromées dérivées des acétones chlorées forment une série intéressante dont voici, en résumé, les principales propriétés.

Toutes ces acétones sont tétrasubstituées. Comme l'acétone tétrachlorée d'où l'on peut supposer qu'elles dérivent par substitutions successives de Br à Cl, elles forment des hydrates bien cristallisés renfermant tous $4\,H^2\,O$.

Si nous prenons l'acétone tétrachlorée comme point de départ pour arriver à l'acétone tétrabromée, nous voyons que, dans cette série, chaque substitution de Br à Cl augmente la température d'ébullition de 10° environ. La densité croît également d'une manière presque aussi régulière.

	Point d'ébullition		
	sous 760mm.	sous 25mm.	Densité.
$C^3\,H^2\,Cl^4\,O$	182	»	»
$C^3\,H^2\,Cl^3\,Br\,O$	190	107	1,863
$C^3\,H^2\,Cl^2\,Br^2\,O$	»	120	2,193
$C^3\,H^2\,Cl\,Br^3\,O$	215	130	2,270
$C^3\,H^2\,Br^4\,O$	»	143	2,34

L'acétone tétrabromée a été préparée dans le seul but de compléter la série des acétones tétrasubstituées. Ce corps avait été obtenu par Mülder en 1864 (*Journ. für praktische Chem.*, t. XCI, p. 471), mais ses propriétés physiques n'avaient pas été décrites. Cette acétone donne un hydrate à $4\,H^2\,O$ assez facilement altérable, quoique bien cristallisé. Par l'ammoniaque aqueuse elle se décompose en bromo-

forme et bromacétamide qui m'a servi à caractériser l'amide obtenue dans la décomposition de la bromotrichloracétone par l'ammoniaque.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES SUR LES ACÉTONES CHLORÉES.

Nous avons déjà parlé longuement de cette action dans les pages précédentes et vu qu'il était facile d'obtenir les amides suivantes :

Acétamide ;
Monochloracétamide ;
Dichloracétamide ;
Trichloracétamide ;
Dichloracétanilide ;
Trichloracétanilide.

La production de ces amides (dont les analyses sont citées dans les pages précédentes) s'accompagne toujours d'un dégagement de chloroforme, pourvu que l'acétone sur laquelle on opère contienne CCl^3.

Il était intéressant de voir si la réaction était générale. C'est dans ce but que les amides suivantes ont été préparées.

ORTHOCRÉSYLTRICHLORACÉTAMIDE.

Action de l'orthotoluidine sur l'acétone perchlorée

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzH\,C^2Cl^3O. \end{cases}$$

	gr
Matière	0,203
Ag Cl	0,3445
Cl	0,0853
Matière	0,248
Az	0,0144

		Calculé.
Cl	42,03	42,178
Az	5,82	5,544

Cette amide est peu soluble dans l'alcool froid. Elle cristallise en grandes aiguilles réunies en faisceau. Elle fond à 66-67° et éprouve très facilement le phénomène de la surfusion. Elle se volatilise à 215°.

PARACRÉSYLTRICHLORACÉTAMIDE.

Action de la paratoluidine sur l'acétone perchlorée

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ Az\,HC^2Cl^3O. \end{array} \right.$$

	gr
Matière	0,196
Ag Cl	0,3355
Cl	0,0827
Matière	0,261
Az	0,0149

		Calculé.
Cl	42,19	42,178
Az	5,72	5,54

Peu soluble dans l'alcool froid, 100gr d'alcool à 14° en dissolvent 12gr,5; elle cristallise en prismes rectangulaires très courts, fond à 79-80 et se volatilise à 185° en se décomposant partiellement.

ALLYLTRICHLORACÉTAMIDE.

Action de l'allylamine sur l'acétone perchlorée

$$\left. \begin{array}{c} C^3H^5 \\ H \\ C^2Cl^3O \end{array} \right\} Az.$$

	gr
Matière	0,096
Ag Cl	0,2032
Cl	0,05025
Matière	0,302
Az	0,0217

		Calculé.
Cl	52,34	52,592
Az	7,185	6,914

Cristallise en grandes tables terminées par des biseaux, soluble dans l'alcool et surtout dans le chloroforme, fond à 45° et se volatilise à 190° sans décomposition.

DIÉTHYLTRICHLORACÉTAMIDE.

Action de la diéthylamine sur l'acétone perchlorée. — Très soluble dans l'alcool, cette amide cristallise en beaux prismes. Elle fond à 90° et se volatilise presque aussitôt en éprouvant une décomposition partielle.

DIMÉTHYLTRICHLORACÉTAMIDE.

Action de la triméthylamine sur l'acétone perchlorée.

	gr
Matière	0,248
H^2O	0,072
CO^2	0,222
Matière	0,223
Ag Cl	0,520
Matière	0,177
Az	0,0127

		Calculé.
C	24,51	25,18
H	3,22	3,14
Cl	55,19	55,90
Az	7,17	7,36

Très soluble dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, elle cristallise en aiguilles rayonnées.

Elle fond à 104° et se prend vers 102° en une masse radiée assez dure.

Elle se volatilise à 195° en grandes aiguilles blanches.

Action de la diméthylaniline sur l'acétone perchlorée. — L'action nulle à froid est déterminée par une légère élévation de température. Il se forme deux matières colorantes mal définies; la plus abondante, d'un beau violet, est soluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans

l'éther, très soluble au contraire dans le chloroforme. Sa solution aqueuse teint directement la laine et la soie. Cette matière contient 13,15 pour 100 de chlore.

Action de l'éthylène diamine sur la pentachloracétone. — On obtient dans cette action l'amide

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ HC^2HCl^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

très soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool chaud et cristallisant par refroidissement en parallélogrammes très allongés. L'évaporation de la solution éthérée donne des lames en éventail.

Action de l'éthylène diamine sur l'acétone perchlorée.

		gr
Matière		0,305
AgCl		0,637
Cl		0,1575
		Calculé.
Cl	51,64	51,82

L'amide obtenue

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ HC^2Cl^3O \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en losânges allongés isolés ou rayonnant autour d'un centre. Elle fond à 200° et se sublime à la même température en paillettes micacées.

Action de l'urée sur l'acétone perchlorée.

		gr
Matière		0,093
AgCl		0,228
Cl		0,05638
		Calculé.
Cl	60,22	60,68

En faisant réagir à 150° environ 2 molécules d'acétone perchlorée sur une molécule d'urée, on obtient très facilement l'amide

$$\left.\begin{array}{l} CO \\ (C^2Cl^3O)^2 \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2,$$

qui cristallise de sa solution alcoolique en paillettes hexagonales jaunâtres.

M. A. Clermont (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 848) a déjà décrit la trichloracétylurée

$$\left.\begin{array}{l} CO \\ H.C^2Cl^3O \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2,$$

obtenue dans une réaction toute différente.

RÉSUMÉ.

Ce travail a été entrepris dans le but d'étudier la constitution des acétones chlorées et de leurs isomères, cette étude se basant principalement sur la décomposition de ces produits en présence de l'ammoniaque. Le problème n'est peut-être pas complètement résolu : si quelques composés nouveaux ont été découverts, si certains corps considérés jusqu'ici comme des dérivés de l'acétone doivent, d'après nos recherches, prendre place parmi les dérivés de l'épichlorhyrine, il reste néanmoins plus d'une étude à faire sur ces composés intéressants.

La formule que l'on donne aujourd'hui à l'acétone est symétrique. Le symbole $CH^3-CO-CH^3$ montre que les deux méthyles sont identiques par rapport au carbonyle central. Gerhardt et Chancel, en attribuant à l'acétone la formule de l'aldéhyde méthylée $C^2H^3O-CH^3$, supposaient implicitement que l'un des deux méthyles était lié au carbonyle plus intimement que l'autre. Ces deux formules ne sont pas identiques : il suffit, pour s'en convaincre, de cher-

cher quels peuvent être *a priori* les composés chlorés de l'acétone d'après l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

	Monochloracétone.			
$CH^2Cl-CO-CH$	CH^2Cl	CH^3		
	C^2H^3O,	C^2H^2ClO.		
	Dichloracétone.			
$CH^2Cl-CO-CH^2Cl$	$CHCl^2$	CH^2Cl	CH^3	
$CHCl^2-CO-CH^3$	C^2H^3O,	C^2H^2ClO,	C^2HCl^2O.	
	Trichloracétone.			
$CH^2Cl-CO-CHCl^2$	CCl^3	$CHCl^2$	CH^2Cl	CH^3
$CH^3-CO-CCl^3$	C^2H^3O,	C^2H^2ClO,	C^2HCl^2O,	C^2Cl^3O.
	Tétrachloracétone.			
$CHCl^2-CO-CHCl^2$	CCl^3	$CHCl^2$	CH^2Cl	
$CH^2Cl-CO-CCl^3$	C^2H^2ClO,	C^2HCl^2O,	C^2Cl^3O.	
	Pentachloracétone.			
$CHCl^2-CO-CCl^3$	CCl^3	$CHCl^2$		
	C^2HCl^2O,	C^2Cl^3O.		
	Perchloracétone.			
$CCl^3-CO-CCl^3$	CCl^3			
	C^2Cl^3O.			

Dans la première hypothèse, il ne peut exister que neuf composés chlorés, tandis qu'il s'en trouve quinze dans la seconde.

Or ces neuf composés sont aujourd'hui connus : jamais, en outre, on n'a pu obtenir un seul corps dérivant véritablement de l'acétone et possédant une constitution à l'appui de la formule dissymétrique. Les isomères de la tétrachloracétone symétrique et de la pentachloracétone décrits plus haut doivent être, en effet, considérés comme des dérivés de l'épichlorhydrine.

L'introduction de ce travail montre toutes les difficultés que l'on a à surmonter dans la préparation et l'étude des acétones chlorées. Plus loin, j'ai indiqué, soit en

adoptant les travaux de mes devanciers, après les avoir soigneusement vérifiés, soit parfois en les modifiant, quelle était la meilleure marche à suivre pour obtenir sûrement le produit le plus pur : il est inutile d'y revenir.

Nous donnerons, en terminant, l'énumération des produits obtenus pour la première fois dans nos recherches :

I. Oxydes de propylène bichloré et pentachloré (dérivés de l'épichlorhydrine).

II. Isomères de la tétrachloracétone et de la pentachloracétone (dérivés de la pseudo-dichloracétone symétrique).

III. Trichloracétone $CH^2Cl-CO-CHCl^2$.

IV. Tétrachloracétone symétrique.

V. Pentachloracétone et acétone perchlorée (dérivées directement de l'acétone).

VI. Toute la série des acétones chlorobromées tétrasubstituées.

VII. Quelques acétamides chlorées.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION ET LA FORME DE QUELQUES NOUVEAUX TARTRATES;

PAR M. G. WYROUBOFF.

On a cru pendant longtemps — et le rédacteur de l'article *Acide tartrique*, paru en 1878 dans le Dictionnaire de M. Würtz, partageait encore cette croyance — que les racémates doubles de soude et d'ammoniaque, de soude et de potasse, ne pouvaient exister qu'en solution, qu'ils se dédoublaient nécessairement en cristallisant, et donnaient les sels de Seignette gauches et droits. M. Scacchi avait

pourtant montré, dès 1865, que cette opinion était erronée et qu'un racémate de la formule

$$C^4H^4O^6Na(NH^4)\ (^1)$$

se déposait en très beaux cristaux dans certaines conditions de cristallisation. Des expériences très précises qu'il a publiées, il résultait qu'aux températures moyennes la solubilité d'un mélange à parties égales de tartrate droit et de tartrate gauche était plus grande que la solubilité de chacun des tartrates en particulier; que, d'autre part, la courbe de solubilité du mélange croissait plus lentement que celle des tartrates pris isolément. On en pouvait conclure qu'à une certaine température le racémate se déposerait le premier. C'est en effet ce qui se produit, mais d'une façon tout autre que celle que l'examen des courbes de solubilité faisait prévoir. Ces courbes auraient dû se rencontrer à des températures fort élevées, c'est-à-dire dans des conditions dans lesquellles le racémate double ne peut plus se former, l'ammoniaque se dégageant en grande abondance à partir de 30°; et pourtant le sel de M. Scacchi, $C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O$, se dépose facilement entre 28° et 30°. Cela tient à ce que ce racémate, comme la plupart des racémates d'ailleurs, n'a pas la même hydratation que le tartrate correspondant, et que sa solubilité est très différente.

Si l'on généralise ces expériences de M. Scacchi, on en tire aisément une explication extrêmement simple du phénomène du dédoublement des racémates du type

$$C^4H^4O^6NaM.$$

Quelle que soit l'hydratation de ces racémates, ils sont évidemment plus solubles que les sels de Seignette,

---

(1) *Rendiconti d. R. Acc. di Napoli*, fasc. 8; 1865.

puisqu'ils ne se déposent pas; mais leurs courbes de solubilité, quelles qu'elles soient d'ailleurs, peuvent monter plus vite ou plus lentement que celles des tartrates. Il s'ensuit que, pour les obtenir, *il faut élever ou abaisser la température de cristallisation*. Il peut se faire sans doute, mais ce cas est infiniment peu probable, que les deux courbes soient parallèles; il peut se faire également, et nous en verrons plus loin un exemple, que les deux solubilités soient tellement différentes, que les courbes ne peuvent se rencontrer dans les conditions pratiquement réalisables.

M. Scacchi, pour obtenir un racémate sodico-ammonique, a opéré à des températures supérieures aux températures ordinaires; il a essayé d'appliquer le même procédé dans la cristallisation du racémate sodico-potassique, et il a échoué. Au-dessous de 30°, il se déposait toujours du sel de Seignette, au-dessus de 30° du racémate de soude moins soluble, un peu de sel de Seignette et finalement du racémate potassique très soluble. De ces résultats négatifs fallait-il conclure à la non-existence de ce sel? Nullement, car il restait à essayer le procédé contraire, l'abaissement de la température de cristallisation. La très grande différence dans les courbes de solubilité du racémate de soude et du racémate de potasse faisait prévoir que l'abaissement de la température ne suffirait pas à obtenir un sel double, qu'il fallait encore employer un excès du sel de potasse. La préparation d'un sel double se réduit en effet à un problème fort simple : avoir, pour un poids donné du dissolvant et une température déterminée, une quantité équivalente des deux sels simples ne pouvant plus rester en solution. Ce résultat peut être atteint de deux façons différentes : ou bien on élève la température pour diminuer la quantité disponible du composé le moins soluble, ou bien on augmente la proportion du sel le plus soluble. Dans le cas présent, la température devant être aussi basse

que possible, c'est la quantité du racémate potassique qui devait être augmentée.

Un essai fait dans ces conditions était du reste tout indiqué en dehors de toutes les considérations théoriques, après les observations publiées très anciennement par Mitscherlich et par Delffs. Le premier avait remarqué ([1]) qu'un mélange contenant un excès de racémate de potasse donnait des cristaux d'un sel double renfermant un atome de chaque base et ayant une forme cristalline autre que celle du sel de Seignette. Le second ([2]) avait obtenu une fois, en cristallisant par évaporation en hiver dans une chambre non chauffée, le sel $C^4H^4O^6NaK, 4\frac{1}{2}H^2O$ de forme anorthique, autant du moins qu'on peut en juger d'après la figure qu'il donne et les quelques mesures qu'il communique. Il n'y avait donc plus qu'à déterminer les conditions précises de température dans lesquelles le racémate sodico-potassique peut se déposer sans se dédoubler. Après quelques tâtonnements, je suis arrivé à obtenir à volonté un très beau sel, mais qui n'est pas le sel de Delffs, car il ne contient que 3 molécules d'eau; il est probable que la température à laquelle j'opérais n'était pas suffisamment basse. J'ai décrit en détail la préparation de ce sel ([3]), je rappellerai seulement ici qu'il se dépose lorsqu'on refroidit entre 0° et + 3° une solution concentrée de 2 molécules de racémate de potasse et d'une molécule de racémate de soude. Le sel donnant avec la plus grande facilité des solutions sursaturées, il permet de nous rendre compte d'une façon très exacte du rôle de la solubilité dans le dédoublement des racémates. Entre + 3° et + 5° on peut obtenir les tartrates ou le racémate ou les deux à la fois, suivant la nature des cristaux qu'on plonge dans la disso-

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. 57, p. 484; 1844.
([2]) *Ibid.*, t. 81, p. 301; 1851.
([3]) *Bull. Soc. Ch.*, t. XLV, p. 52; 1886.

lution ; au-dessous de $+3°$ on n'obtient plus que le racémate, et un petit cristal de sel de Seignette s'y dissout rapidement, tandis qu'un petit cristal de racémate y produit une très abondante cristallisation.

Nous arrivons ainsi à une explication très satisfaisante et très rationnelle d'un phénomène qui, au premier abord, paraissait fort obscur et dans lequel M. Pasteur faisait intervenir, tout récemment encore, l'action de germes organiques [1]. Dans l'immense majorité des cas les racémates ne se dédoublent pas, parce que la plupart des racémates sont moins solubles que les tartrates correspondants. Seuls les racémates du type $C^4H^4O^6NaM$ font exception à la règle *dans les conditions ordinaires de la cristallisation,* mais ils rentrent dans la loi générale sitôt que, suivant les circonstances, on abaisse ou l'on élève la température à laquelle on opère.

Cette façon d'envisager les choses, qui n'exige aucune hypothèse et s'appuie sur des faits précis facilement vérifiables, trouve une nouvelle confirmation dans l'existence du racémate $C^4H^4O^6TlNa, 2H^2O$. Ce sel ne se dédouble à aucune température, et pourtant le tartrate correspondant, le sel de Seignette thallique, décrit depuis longtemps par M. Des Cloizeaux, cristallise avec une rare facilité en très beaux cristaux. Quelle est la raison de cette singulière anomalie? Elle est bien simple. Le tartrate sodico-thallique $C^4H^4O^6NaTl, 4H^2O$ est excessivement soluble, il se dissout à 0° dans environ son poids et à 20° dans moins de la moitié de son poids d'eau; à cette dernière température le racémate $C^4H^4O^6NaTl, 2H^2O$ exige 4 parties d'eau pour se dissoudre. Il est donc clair que les deux tartrates ne peuvent se déposer à aucune température lorsqu'ils se trouvent tous les deux ensemble dans la solution. On peut prévoir ici de plus, comme on l'a prévu

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 215; 1884.

pour le racémate sodico-potassique, que le sel sera difficile à obtenir. La différence de solubilité de ses parties constituantes est considérable, puisque le sel de sodium se dissout à 15° dans 2,6 et le sel de thallium dans 7 parties d'eau ; ils doivent donc tendre à cristalliser séparément. C'est en effet ce que l'on observe et il faut, pour préparer le racémate $C^4H^4O^6NaTl, 2H^2O$, user du même artifice que pour la préparation du racémate sodico-potassique : doubler la quantité du sel le plus soluble. On peut arriver au même résultat en élevant la température jusqu'à 40°-45°, mais on obtient dans ce cas des cristaux très petits et très mal formés.

Nous arrivons ainsi tout naturellement, ce me semble, à cette conclusion que la production, dans des conditions données, de racémates ou de tartrates se ramène très simplement aux lois qui régissent la cristallisation simultanée ou successive de sels ayant des solubilités différentes.

Les curieuses analogies géométriques que j'ai constatées entre le racémate de M. Scacchi et les racémates sodico-potassique et sodico-thallique, malgré les différences qui existent dans leur hydratation, m'ont engagé à étudier quelques composés voisins qui n'avaient pas encore été décrits. Il était notamment très intéressant de remplacer l'acide racémique par l'acide tartrique inactif et le sodium par son voisin chimique, le lithium, dans le racémate sodico-thallique. On obtient ainsi une série de six sels d'un même type, mais différents par la quantité de leur eau de cristallisation :

1. $C^4H^4Na, (NH^4), H^2O$ (sel de M. Scacchi).	Racémates.	Clinorhomb.
2. $C^4H^4NaK, 3H^2O$	Racémates.	Clinorhomb.
3. $C^4H^4NaTl, 2H^2O$	Racémates.	Anorthiques.
4. $C^4H^4LiTl, 2H^2O$	Racémates.	Anorthiques.
5. $C^4H^4NaTl, 2\frac{1}{2}H^2O$	Tartrates inactifs.	Anorthiques.
6. $C^4H^4NaRb, 2\frac{1}{2}H^2O$	Tartrates inactifs.	Anorthiques.

Tous ces sels, malgré leur hydratation et leur symétrie cristalline différentes, se ramènent aisément, comme nous le verrons tout à l'heure, à un même système d'axes et ne se distinguent entre eux que par la présence ou l'absence des faces de la forme primitive. Ces analogies sont d'autant plus inattendues qu'il existe une série semblable à laquelle le racémate de M. Scacchi peut également servir de point de départ :

1. $C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O$ (sel de M. Scacchi).	Racémates. — Clinorhomb.
2. $C^4H^4O^6Li(NH^4)H^2O$ (1)	
3. $C^4H^4O^6LiK, H^2O$ (1)	
4. $C^4H^4O^6LiRb, H^2O$ (2)	

et dans laquelle les trois derniers sels, isomorphes entre eux, ne sont nullement semblables au premier, malgré l'identité de l'hydratation et du système cristallin.

Il me faut dire maintenant quelques mots sur l'analyse des sels que je vais décrire. La question principale était la détermination de l'eau de cristallisation, et, comme on ne pouvait pas être sûr de la chasser sans décomposer partiellement la substance, il importait de doser très exactement les alcalis. Pour les sels renfermant le potassium et le rubidium il n'y a aucune difficulté : on les calcine, on transforme les carbonates en chlorures et on les sépare au moyen de l'acide perchlorique, procédé qui donne d'excellents résultats. Il n'en est plus de même lorsqu'on a affaire aux sels renfermant du thallium ; on ne peut les calciner, le thallium étant volatil, et les procédés ordinaires, — précipitation par l'iodure de potassium ou dosage volumétrique au permanganate, — ne permettent pas la détermination directe de l'alcali qui accompagne le thallium. On a bien proposé de remplacer l'iodure de potassium par l'iodure de baryum et d'éliminer ensuite la baryte au moyen de l'acide

(1) Scacchi, *Memorie d. Acc. di Napoli*, t. VII ; 1867.
(2) Wyrouboff, *Bull. Soc. Min.*, t. VI, p. 60 ; 1883.

sulfurique; mais ce procédé, tout à fait inexact, doit être absolument rejeté. D'ailleurs le dosage du thallium à l'état d'iodure, alors même qu'on emploie l'iodure de potassium, n'est pas à l'abri de reproches. Il oblige à se servir de filtres tarés, ce qui est toujours désavantageux; l'iodure de thallium, qui est insoluble dans une liqueur contenant de l'iodure de potassium, se dissout, même à froid, dans l'eau pure, et les dernières eaux de lavage troublent toujours la liqueur filtrée. On perd ainsi une petite quantité du précipité dont le poids n'est pas à dédaigner, eu égard à la densité considérable de l'iodure de thallium.

J'ai employé une autre méthode, qui est très rapide, très exacte, et permet de déterminer à la fois le thallium et l'alcali, quel qu'il soit, qui l'accompagne; cette méthode est tellement simple qu'on s'étonne de ne pas la trouver dans les Traités de Chimie analytique. Elle est basée sur l'insolubilité du sulfure de thallium dans l'eau et dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. On dissout le sel à analyser, on précipite le thallium au moyen d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on agite fortement le précipité qui se dépose ainsi très rapidement; on le lave par décantation sur un petit filtre, en ayant soin que l'eau contienne toujours un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure de thallium s'oxydant très facilement. Lorsque le lavage est terminé, on met le filtre dans le verre qui contient le précipité, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on chauffe légèrement : le sulfure se transforme en quelques minutes en sulfate avec dépôt de soufre. On verse le tout dans une capsule et l'on évapore à sec; le résidu est calciné d'abord légèrement pour chasser le soufre, puis plus fortement avec du carbonate d'ammoniaque : on a ainsi du sulfate de thallium pur. La liqueur filtrée est évaporée, traitée par l'acide sulfurique et calcinée avec les précautions habituelles : on a ainsi le sulfate de l'alcali qui accompagne le thallium. La seule difficulté de cette méthode est dans

la calcination du sulfate de thallium, qui n'abandonne que lentement l'excès de l'acide sulfurique et qui se volatilise un peu aux températures élevées. En ajoutant du carbonate d'ammoniaque en assez grande quantité et en maintenant la capsule au rouge, sans atteindre le rouge vif, on arrive sans peine à avoir rapidement un poids constant. Si l'on veut se servir du procédé classique, rien n'empêche du reste de précipiter le thallium dans le sulfate imparfaitement calciné et sursaturé par l'ammoniaque, à l'état d'iodure. On a dans tous les cas l'avantage de séparer le thallium des autres métaux alcalins, et de pouvoir les doser tous directement dans un même échantillon.

1. *Racémate de sodium, ammonium.*

(Sel de M. Scacchi.)

$C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O$.

Je rappelle ici les principales données cristallographiques de ce sel, qui va me servir de terme de comparaison pour les sels nouveaux que je vais décrire. J'ajoute les propriétés optiques non examinées par M. Scacchi.

Densité..................	1,740
Volume moléculaire......	118,9

Fig. 1.

o^1 $o^{2/3}$ o_3 $d^{1/2}$ m h^1 m a^1 $b^{1/2}$

$a : b : c = 1,4813 : 1 : 0,4932$; $\gamma = 94° 24'$ (1).

(1) *a*, axe vertical; *b*, axe antérieur; *c*, axe latéral. $\alpha = bc$; $\beta = ac$; $\gamma = ab$ dans le quadrant supérieur droit.

Faces observées :

$h^1(100)$, $p(001)$, $m(110)$, $o^1(101)$, $o^{\frac{2}{3}}(302)$, $a^1(\bar{1}01)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, $o_3(211)$.

Clivage suivant h^1.

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie. Bissectrice aiguë *négative* faisant un angle de 9° avec une normale à h^1 antérieure et un angle de 76° 31′ avec une normale à p : $2V = 44°20'$ (rouge); $\mu = 1,473$ (rouge); dispersion très faible $\rho < \nu$, dispersion horizontale inappréciable.

2. *Racémate de sodium, thallium.*

$C^4H^4O^6NaTl, 2H^2O$.

Le sel ne s'obtient, comme je l'ai dit plus haut, en beaux cristaux que lorsqu'on évapore à une température de 20°-25° une solution contenant 2 molécules de racémate de sodium pour 1 molécule de racémate de thallium. Les cristaux s'effleurissent assez rapidement, alors même qu'ils sont enfermés dans des flacons bouchés. Il faut choisir pour l'analyse des cristaux fraîchement sortis des eaux-mères, bien essuyés, limpides et appartenant au premier dépôt, car ils emprisonnent plus tard de petits cristaux de racémate sodique. Le sel ne perd son eau qu'entre 140°-150°. Deux analyses très concordantes m'ont donné :

	Calculé.	Trouvé.
$C^4H^4O^6$	36,01	»
Na	5,59	5,67
Tl	49,64	49,47
$2H^2O$	8,76	8,67
	100,00	

Densité.................. 3,289
Volume moléculaire...... 125,9

$$a : b : c = 1,3850 : 1 : 0,5042;$$
$$\alpha = 89°12'; \quad \beta = 81°11'; \quad \gamma = 94°24'.$$

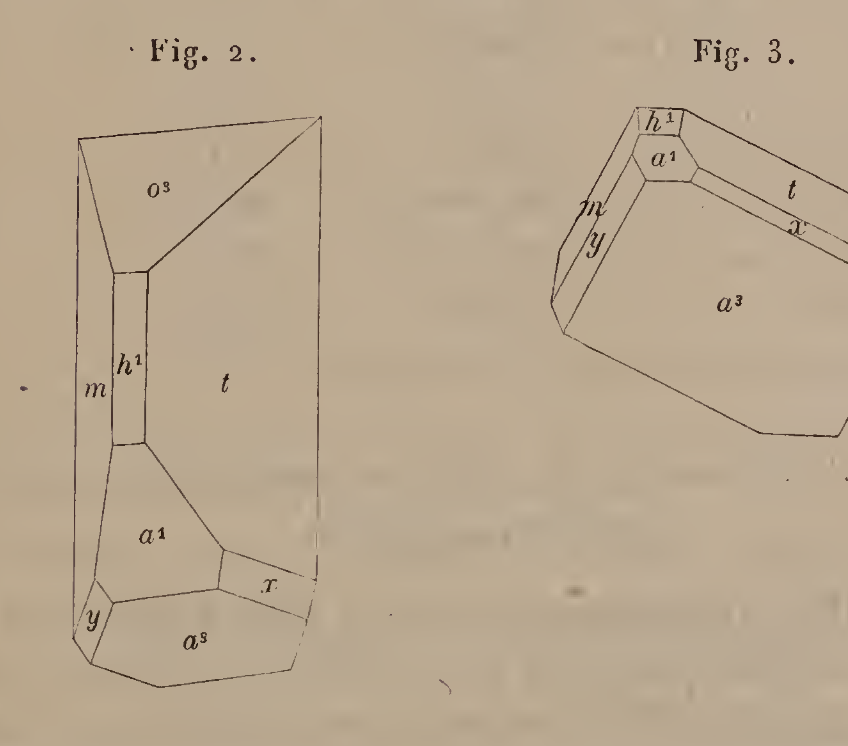
Faces observées :

$$h^1(100), \quad m(1\bar{1}0), \quad t(110), \quad a^1(\bar{1}01), \quad a^3(\bar{1}03), \quad o^3(103),$$
$$i^{\frac{3}{2}}(023), \quad x = \left(b^1 c^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}}\right)(\bar{2}13); \quad y = \left(c^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{3}}\right)(\bar{2}13).$$

Pas de clivage.

Les cristaux présentent deux types distincts; les uns sont plus gros et plus réguliers (*fig.* 2), les autres sont

Fig. 2. Fig. 3.



des tables minces aplaties suivant a^3 (*fig.* 3). La face a^1 est courbe dans les deux types, les autres faces sont plus nettes, mais ne sont cependant jamais très réfléchissantes et ne permettent pas des mesures très précises. En choisissant les individus les mieux formés et en prenant des moyennes d'un grand nombre d'observations, voici les résultats que j'ai obtenus :

Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
ph^1	94.40	»
$h^1 g^1$	88.28	»
$g^1 p$	81. 6	»
mt	53.10	»
mh^1	»	* 117.50
th^1	»	* 115.20
$a^3 a^1$	148.18	148. 5
$a^3 h^1$	110.38	110.45
$a^3 m$	»	* 92.10
$a^3 t$	»	* 106.17
$a^3 o^3$	»	* 131
$a^1 h^1$	142.20	142.20
$a^1 m$	106.40	106.50
$a^1 t$	115.44	115.50
$o^3 h^1$	117.38	»
$i^{\frac{3}{2}} h^1$	92.36	92 env.
$i^{\frac{3}{2}} y$	143.12	143.24
xy	70	»
yh^1	124.27	124.50
ya^3	137	137
xh^1	118.48	118. 5
xa^3	144.42	144.20

3. *Racémate de sodium, potassium.*

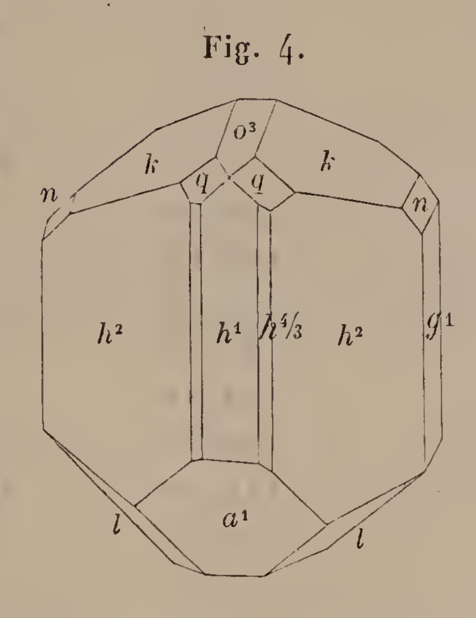
$C^4H^4O^6NaK, 3H^2O$.

Il cristallise au-desssous de + 3° par évaporation ou mieux par désursaturation d'une solution contenant 2 molécules de racémate de potassium et 1 molécule de racémate de sodium, en gros cristaux très nets et très limpides. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air et leur solubilité croît très lentement avec la température, car ils peuvent être conservés dans leur eau-mère jusque vers 15° sans être sensiblement dissous. Le sel perd difficilement son eau et en retient un peu (1,23 pour 100) jusqu'à la température à laquelle il commence à se décomposer. Moyenne de deux analyses très concordantes :

	Calculé.	Trouvé.
$C^4H^4O^6$	56,06	»
Na...........	8,71	8,68
K............	14,77	14,54
$3H^2O$........	20,46	19,23
	100,00	

Densité..................	1,783
Volume moléculaire......	148

Fig. 4.



$a : b : c = 1,5573 : 1 : 0,43933;\quad \gamma = 97^\circ 51'$.

Faces observées :

$h^1(100)$, $g^1(010)$, $h^2(310)$, $h^{\frac{4}{3}}(710)$, $a^1(\bar{1}01)$, $o^3(103)$,

$k = \left(d^1 d^{\frac{1}{5}} h^{\frac{1}{9}}\right)(329)$, $l = \left(b^1 b^{\frac{1}{5}} h^{\frac{1}{9}}\right)(\bar{3}29)$,

$n = \left(b^1 d^{\frac{1}{7}} g^{\frac{1}{9}}\right)(\bar{3}49)$, $q = \left(d^{\frac{1}{7}} d^{\frac{1}{11}} h^{\frac{1}{9}}\right)(929)$.

Clivage facile suivant h^2.

Angles.	Calculés,	Observés,
$h^2 h^2$	106°. 8′	106°.10′
$h^2 h^1$	143. 4	»
$h^{\frac{4}{3}} h^{\frac{4}{3}}$	144.18	»
$h^{\frac{4}{3}} h^1$	162. 9	162.30 env.

Angles.	Calculés.	Observés.
	° ′	° ′
$h^2 h^{\frac{4}{3}}$	160.55	»
$a^1 h^1$	145. 7	»
$a^3 o^3$	91.23	91.30
$o^3 h^2$	123.30	123.15
kk (sur o^3)........	113.24	»
$k o^3$	»	* 146.42
$k g^1$..............	156.36	»
$k h^1$..............	»	* 117.28
$l l$ (sur a)..........	107.24	»
$l a^1$..............	131.54	131.54
$l g^1$..............	126.18	126.12
$l h^1$..............	»	* 106.52
$n n$ (sur o^3).........	74.34	»
$n o^3$..............	127.17	»
$k n$..............	160.35	160.40
$n g^1$..............	142.43	»
$n h^1$..............	109.32	»
$q q$ (sur o).........	136.38	136.48
$q g^1$..............	111.41	111.38
$q h^1$..............	143.20	143.27

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie. Bissectrice aiguë *négative* faisant un angle de 7°30′ avec une normale à h^1 antérieure et un angle de 49°52′ avec une normale à o^3. Double réfraction énergique, axes excessivement rapprochés. $2H = 11°$ (rouge), 12°30′ (vert). Dispersion horizontale inappréciable.

4. *Racémate de lithium, thallium.*

$C^4H^4O^6\,Li\,Tl, 2H^2O$.

On le prépare facilement en mélangeant des quantités équivalentes de racémate de lithium et de racémate de thallium. Il cristallise aussi bien par évaporation que par refroidissement; par ce dernier procédé, on a des cristaux plus petits, mais plus nets. Il ne perd que difficilement

son eau vers 140°. Moyenne de deux analyses différant peu entre elles :

	Calculé.	Trouvé.
$C^4H^4O^6$........	37,47	»
Li..............	1,77	1,73
Tl..............	51,65	51,22.
$2H^2O$..........	9,11	9,30
	100,00	

Densité..................	3,144
Volume moléculaire......	125,7

Les cristaux obtenus par refroidissement ont, en général, un développement irrégulier et sont aplatis suivant h^5 (*fig.* 5); ceux qui se déposent par évaporation sont souvent mieux formés et plus épais (*fig.* 6) ; ils atteignent

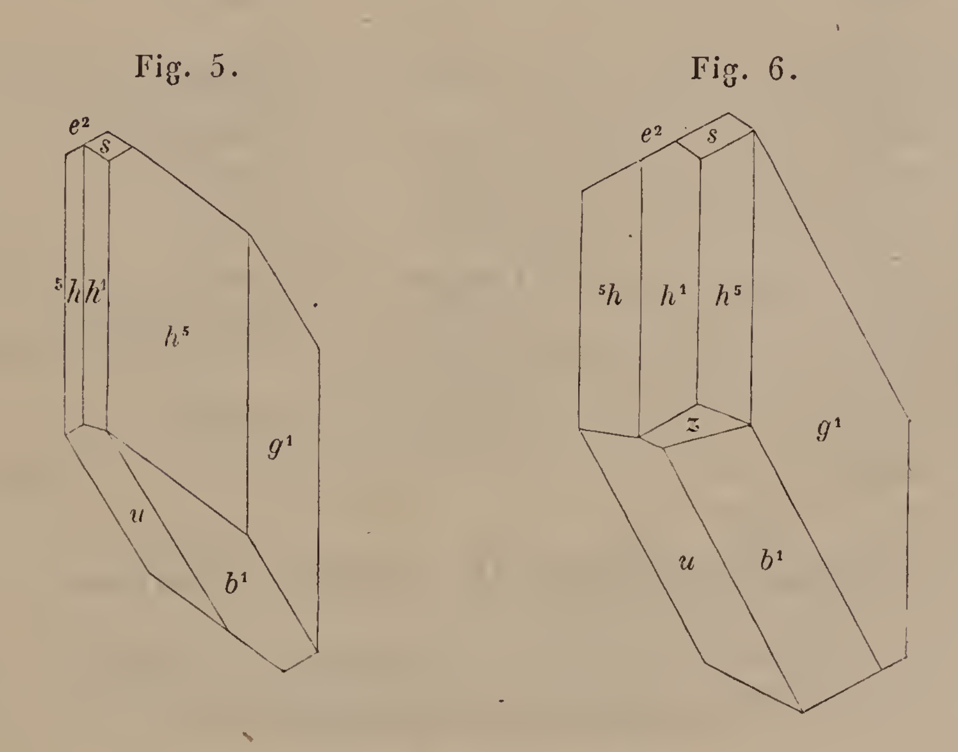


Fig. 5. Fig. 6.

quelquefois 0^m,01 de côté. Les uns et les autres ont leurs faces prismatiques fortement striées parallèlement à l'axe vertical; les autres faces, qui paraissent au premier abord très réfléchissantes, présentent la plupart du temps des irrégularités et donnent plusieurs images. Les mesures ne sont donc pas très exactes. Pas de clivage.

Faces observées :

$$h^1(100),\quad g^1(010),\quad {}^5h(\bar{3}20),\quad h^5(320),\quad e^2(012),\quad b^1(\bar{1}\bar{1}2),$$

$$u = \left(c^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}}\right)(\bar{3}16),\quad s = \left(f^1 d^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}}\right)(316),$$

$$z = \left(b^{\frac{1}{5}} c^{\frac{1}{7}} h^{\frac{1}{6}}\right)(\bar{6}16).$$

$$a : b : c = 1,5281 : 1 : 0,4817.$$

$$\alpha = 89°20',\qquad \beta = 88°28',\qquad \gamma = 94°26'.$$

Angles.	Calculés.	Observés.
	°	°
$p\,h^1$	94.27	»
$h^1\,g^1$	»	*89.13
pg^1	88.25	»
${}^5h\,h^5$	71.50	»
${}^3h\,h^1$	125.26	125.18
$h^5\,h^1$	126.25	126.20
$h^2\,e^2$	»	*94.15
$g^1\,e^2$	»	*119
ug^1	»	*112.50
uh^1	»	*121.50
$b^1\,g^1$	142.50	143
$b^1\,h^1$	119.39	»
sg^1	110.21	110.10
sh^1	126.33	127 environ
us	111.37	»
zh^1	141.44	141.30
zg^1	105.30	»

4. *Tartrate inactif de sodium, thallium.*

5. *Tartrate inactif de sodium, rubidium.*

$$C^4H^4O^6NaTl, 2\tfrac{1}{2}H^2O,$$

$$C^4H^4O^6NaRb, 2\tfrac{1}{2}H^2O.$$

Ces deux sels isomorphes se préparent aisément en mélangeant les dissolutions des sels simples et cristallisent très bien, surtout le sel rubidique, extrêmement soluble, qui dépose de sa solution presque sirupeuse de gros cristaux parfaitement limpides (*fig.* 7). Le sel de thallium,

beaucoup moins soluble, cristallise mieux par refroidissement en cristaux généralement aplatis suivant g^1 (*fig.* 8).

Fig. 7.

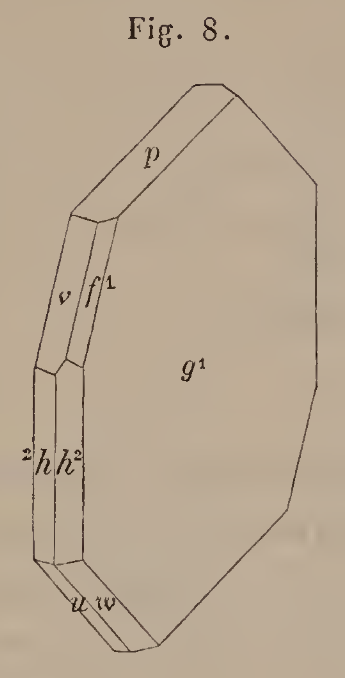


Fig. 8.

Chauffés à 120°, ils perdent de l'eau, blanchissent et fondent; à une température plus élevée, 140°-150°, ils perdent : le sel rubidique 12,15 pour 100; le sel thallique 8,6 pour 100, ce qui correspond à $2H^2O$ (théorie : 11,89 et 8,57). Il reste une demi-molécule d'eau qui ne peut être chassée sans décomposer les sels. On pourrait être tenté d'admettre dans ces sels $2H^2O$; et, dans ce cas, l'eau perdue correspondrait très bien à la totalité de l'eau contenue (12,34 et 8,76 pour 100). Mais la quantité de thallium et de rubidium devrait être alors de 49,63 et 29,18 pour 100; or, j'ai trouvé dans deux analyses faites avec beaucoup de soin sur chacun des deux sels :

	Calculé.	Trouvé I.	Trouvé II.
$C^4H^4O^6$	35,24	»	»
Na.............	5,48	5,29	»
Tl.............	48,57	48,50	48,55
$2\frac{1}{2}H^2O$.........	10,71	»	»
	100,00		

La première analyse a été faite par le procédé que j'ai indiqué tout à l'heure; la seconde, en précipitant la solution du sel par l'iodure de potassium.

	Calculé.	Trouvé I.	Trouvé II.
$C^4H^4O^6$	49,12	»	»
Na.............	7,63	7,63	7,6
Rb.............	28,31	28,11	28,0
$2\frac{1}{2}H^2O$.........	14,9	»	»
	100,00		

Étant données l'exactitude des procédés de dosage et la concordance des analyses, il est difficile d'admettre une erreur qui s'élèverait, pour le thallium, à 1,13 pour 100, et pour le rubidium à 1,07 pour 100. Je n'hésite donc pas à considérer les sels comme ayant $2\frac{1}{2}H^2O$.

	Sel de Tl.	Sel de Rb.
Densité......	3,120	2,200
Volume mol..	134,6	136,9

Malgré l'aspect brillant des cristaux, les faces ne sont généralement pas planes, particulièrement celles du sel rubidique et g^1 du sel thallique. Pas de clivage.

Faces observées :

$$p\,(001),\quad g^1(010),\quad {}^2h(\bar{3}10),\quad h^2(310),\quad f^1(112),$$
$$u=\left(c^1 b^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}}\right)(\bar{3}16),\quad v=\left(d^1 f^{\frac{1}{2}}\, h^{\frac{1}{3}}\right)(3\bar{1}6),$$
$$w=\left(b^1 c^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{3}}\right)(\bar{3}\bar{1}6),\quad r=\left(b^{\frac{1}{4}} c^{\frac{1}{5}} h^{\frac{1}{3}}\right)(9\bar{1}6).$$

La face w ne se rencontre pas dans le sel rubidique, la face r n'existe dans le sel thallique qu'à l'état de très petite troncature.

	$a : b : c$	α	β	γ
Sel rubidique.	1,3956 : 1 : 0,4195	81°38′	86°56′	101°54′
Sel thallique..	1,3782 : 1 : 0.4162	82.29	86.25	103.39

Angles.	Calculés. Sel de Tl.	Sel de Rb.	Observés. Sel de Tl.	Sel de Rb.
	° ′	° ′	° ′	° ′
ph^1	104.17	102.31	»	»
h^1g^1	81.18	80.47	»	»
pg^1	84.26	»	84.23	*85
${}^2hh^2$	104.18	»	»	*104.22
h^2g^1	133.12	133.35	133.26	»
${}^2hg^1$	122.30	»	»	*122. 3
${}^2hp$	103.46	102. 4	»	101.56
h^2p	98.24	»	»	*97.20
vp	»	»	*143.25	*142
vg^1	119. 6	119.27	119.10	119.38
vu (sur p)	93.45	92.27	»	92.34
ωp	»	»	*137.37	»
ωu	»	»	*126.15	»
up	»	130.27	*130.20	130.50
ug^1	»	117.45	*117.10	117.45
f^1p	121.28	120.59	»	121
f^1g^1	136.48	137.25	137	137.36
f^1v	104. 6	103. 8	»	»
rp	104.58	106. 1	105.30	105.50
rg^1	98.58	97.59	99.10	»

J'ai adopté pour les cinq sels que je viens de décrire la forme primitive choisie par M. Scacchi pour son sel : d'abord parce que ce sel est clinorhombique et possède un plan de symétrie, ce qui limite beaucoup le nombre des orientations possibles; ensuite parce qu'il n'a que des formes peu variées, et que le choix est difficile; enfin parce que, parmi les deux ou trois systèmes d'axes qu'on peut adopter, il n'y a aucun avantage, au point de vue de la comparaison des différents sels, à prendre l'un plutôt que l'autre.

Le Tableau ci-joint, dans lequel j'ai résumé les éléments principaux propres à caractériser les cinq sels, montre les analogies et les dissemblances qui existent entre eux :

Sels.	a.	c.	α.	β.	γ.	Faces observées.
(1). $C^4H^4O^6Na(NH^4)H^2O$	1,4813	0,4932	90° 0′	90°	94°.24′	$h^1, p, m, d^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}, o^1, o^{\frac{2}{3}} a^1, a_3$
(2). $C^4H^4O^6$ Na Tl, $2H^2O$......	1,3850	0,5042	89.12	81.11	94.24	$h^1, m, t, a^1, a^3, o^3, i^{\frac{3}{2}}, y, x$
(4). $C^4H^4O^6$ Li Tl, $2H^2O$.......	1,5281	0,4817	89.20	88.28	94.26	$h^1, g^1, {}^5h, h^5, b^1, e^2, u, s, z$
(3). $C^4H^4O^6$ Na K, $3H^2O$.	1,5573	0,4393	90	90	97.51	$h^1, g^1, h^2, a^1, o^3, k, l, n, q$
(5). $C^4H^4O^6$ Na Tl, $2\frac{1}{2}H^2O$.....	1,3782	0,4162	82.29	86.25	103.39	$p, g^1, {}^2h, h^2, f^1, u, v, wr$
(6). $C^4H^4O^6$ Na Rb, $2\frac{1}{2}H^2O$....	1,3956	0,4195	81.38	86,56	101.54	$p, g^1, {}^2h, h^2, f^1, u, vr$

Ce Tableau donne lieu à quelques remarques intéressantes :

1. Entre les trois premiers sels, qui sont des racémates, l'analogie est évidente. Elle se manifeste dans la valeur très rapprochée des axes et de l'angle γ que font entre eux les axes a et b situés dans le plan de symétrie du sel clinorhombique, dans la similitude de l'angle α qui s'écarte peu de 90°. Il n'y a de différence que dans l'angle β qui détermine ici nettement le caractère de la symétrie anorthique. L'analogie est particulièrement frappante entre le racémate de M. Scacchi (1) et le racémate sodico-thallique (2), car on trouve entre eux, de plus, un certain nombre de faces communes appartenant à la forme primitive. C'est là un isomorphisme comparable à celui qu'on observe entre l'orthose et l'albite, le bichromate de potasse et le bichromate d'ammoniaque, avec cette distinction, qui a son importance, qu'il s'agit ici de deux sels différant non seulement par la base, mais encore par l'hydratation. Entre les sels (2) et (4) qui n'ont qu'une base commune, mais qui ont le même nombre de molécules d'eau de cristallisation, les analogies sont plus éloignées, sinon quant à la dimension des axes, du moins quant aux symboles des faces observées; sauf h^1 et b^1 qui appartient à la même zone que la face $b^{\frac{1}{2}}$ du sel de M. Scacchi, toutes les formes sont nouvelles. Le sel (3) est celui qui s'éloigne le plus, soit par la valeur de ses axes, soit par l'angle γ, soit par le symbole de ses faces, du sel de M. Scacchi, malgré l'identité du système cristallin; c'est, du reste, aussi celui dont l'hydratation est la plus différente.

2. Entre les sels (5) et (6), qui sont des tartrates inactifs, et le sel de M. Scacchi, la ressemblance est encore moindre. Les axes diffèrent notablement; les trois angles α, β, γ sont autres, et toutes les faces, sauf la base, sont

différentes. Il pourrait même sembler que c'est forcer les analogies que de chercher un rapport quelconque entre formes en apparence aussi dissemblables. On remarquera pourtant que le racémate de Li Tl (4) présente une sorte de passage entre les deux premiers sels et les deux derniers. Il possède, en effet, la face h^1 qui est commune aux trois racémates, et la face g^1 qui ne manque jamais aux deux tartrates inactifs; il a aussi, outre une face de la zone *pm*, la face octaédrique *u* qui appartient aux deux tartrates inactifs et qui, avec les faces *v*, *w*, *s*, constitue l'octaèdre {316}, tout à fait caractéristique des sels (5) et (6). Il est donc incontestable que des analogies, quelque éloignées qu'elles soient pour certains d'entre eux, existent entre les six sels de la série.

On comprend d'ailleurs facilement qu'entre composés si différents par l'isomérie de l'acide, par les bases qu'ils contiennent et par leur hydratation, il ne peut s'agir d'isomorphisme dans le sens strict du mot, et que les ressemblances ne doivent être que partielles. C'est précisément dans la détermination des limites des variations de la forme qu'est tout l'intérêt de la question.

3. Je relève un autre rapport qui complète et confirme en même temps les similitudes et les dissemblances que je viens de constater. Si l'on range les six sels d'après la valeur numérique de leurs axes, ils forment deux groupes distincts, l'un renfermant les quatre racémates, l'autre les deux tartrates inactifs :

Sels.	*a*.	*c*.	$\frac{a}{c}$.
(2). $C^4H^4O^6NaTl, 2H^2O$	1,3850	0,5042	2,7
(1). $C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O$	1,4813	0,4932	3
(4). $C^4H^4O^6Li, Tl, 2H^2O$	1,5281	0,4817	3,1
(3). $C^4H^4O^6Na, K, 3H^2O$	1,5573	0,4393	3,5
(5). $C^4H^4O^6Na, Tl, 2\frac{1}{2}H^2O$	1,3782	0,4162	3,3
6). $C^4H^4O^6Na, Rb, 2\frac{1}{2}H^2O$	1,3956	0,4195	3,3

On voit que dans le premier groupe les variations des axes sont très régulières : à mesure que a augmente c diminue; dans le second groupe ces variations se font dans le même sens pour les deux axes. En se plaçant à ce point de vue, c'est le racémate sodico-thallique à $2H^2O$ qui doit être pris pour type, car c'est à partir de ce sel que le rapport $\frac{a}{c}$ augmente progressivement. Les formes clinorhombiques du sel de M. Scacchi et du racémate sodicopotassique ne seraient alors qu'un cas particulier de la forme anorthique. Le premier groupe serait caractérisé par des similitudes d'autant moindres que la valeur $\frac{a}{c}$ augmente, le second par la diminution simultanée des deux axes.

4. Il faut enfin signaler une dernière particularité qui appartient aux six sels et qui les distingue nettement des autres tartrates doubles et notamment de la série voisine des racémates ayant pour formule

$$C^4H^4O^6Li, M, H^2O\,[M = (NH^4), K, Rb].$$

J'ai montré (1) que la plupart des tartrates ou racémates, neutres ou acides, simples ou doubles, quel que soit leur système cristallin, se ramenaient très simplement au rapport axial

$$0,5772 : 1 : 1,7320 = \sqrt{\tfrac{1}{3}} : 1 : \sqrt{3},$$

c'est-à-dire à deux prismes de 120° situés dans deux zones perpendiculaires. Quelquefois même, et c'est justement le cas des racémates doubles dans lesquels le lithium se trouve avec (NH^4), K, Rb, et dont la composition est si semblable à celle du racémate sodico-ammonique de M. Scacchi, les deux prismes se trouvent parmi les formes observées. Or, ni le sel de M. Scacchi, ni les cinq sels nouveaux que je décris aujourd'hui ne peuvent être rapportés

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. VI, p. 311; 1883.

à des formes pseudo-hexagonales sans donner aux faces des symboles extrêmement complexes et, par conséquent, sans tomber dans l'arbitraire; car il est clair qu'on peut toujours choisir n'importe quel système d'axes, si l'on multiplie les paramètres par des nombres fractionnaires quelconques.

Étant données les idées classiques sur l'isomorphisme, on devrait conclure, *a priori*, qu'entre les sels

$$A \begin{cases} C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O, \\ C^4H^4O^6Li(NH^4), H^2O, \end{cases}$$

qui ont d'ailleurs les mêmes volumes moléculaires (118,9 et 118,6), la ressemblance serait plus grande qu'entre les sels

$$B \begin{cases} C^4H^4O^6Na(NH^4), H^2O, \\ C^4H^4O^6Li\,Tl, 2H^2O, \end{cases}$$

dont les deux bases et l'hydratation sont autres et dont les volumes moléculaires sont très différents (118,9 et 125,9); qu'en tous cas, ces deux derniers sels seraient moins semblables que les sels :

$$C \begin{cases} C^4H^4O^6Li(NH^4), H^2O, \\ C^4H^4O^6Li\,Tl, 2H^2O, \end{cases}$$

dans lesquels, du moins, l'une des bases est commune. L'observation démontre pourtant que cette conclusion est inexacte. Tandis qu'entre les sels A et C il n'y a aucune espèce d'analogies directes, les ressemblances sont incontestables, nous l'avons vu, entre les sels B. C'est là une preuve de plus que nos idées sur l'isomorphisme sont incomplètes et insuffisantes pour généraliser tous les rapports qui existent entre la forme géométrique de substances plus ou moins semblables par leur composition chimique.

RECHERCHES SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE D'UN MÉLANGE DE DEUX SUCRES;

PAR M. EM. BOURQUELOT.

Si l'on chauffe une dissolution aqueuse de sucre de canne préalablement acidifiée, on constate après un temps suffisant que la totalité du saccharose est remplacée par un mélange de glucose et de lévulose.

C'est ce mélange, dans lequel on admet que les deux sucres sont en proportions égales, qui porte le nom de *sucre interverti*. On l'a appelé ainsi pour exprimer que la solution qui déviait primitivement à droite la lumière polarisée a acquis la propriété de dévier à gauche. L'équation suivante rend compte de la réaction

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Saccharose.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}}$$

Le pouvoir rotatoire du lévulose étant lévogyre et beaucoup plus élevé que le pouvoir rotatoire dextrogyre du glucose, on s'explique aisément le changement observé dans les propriétés optiques de la solution. Tels sont les faits réputés acquis dans la Science actuelle. Examinons les effets de la fermentation sur le sucre interverti.

Dès 1843 [1], Soubeiran avait étudié la fermentation alcoolique du sucre interverti, dont la composition était encore inconnue. Mais, ce chimiste n'ayant eu recours qu'à l'observation polarimétrique, il n'y a rien à conclure de ses recherches, sinon que la rotation, qui diminue

(1) SOUBEIRAN, *Note sur la fermentation des sucres* (*Journal de Physique et de Chimie*, 3e série, t. IV, p. 347).

d'intensité à mesure que la fermentation s'accomplit, reste gauche pendant toute la durée de celle-ci.

Quelques années plus tard, Dubrunfaut [1] reprenait ces expériences, mais en ajoutant à l'examen optique le dosage des proportions d'alcool formé. Il constatait ainsi : « 1° que la rotation de la dissolution ne change pas, aussi longtemps que les $\frac{3}{5}$ environ du poids du sucre n'ont pas été transformés en alcool; 2° que cette rotation va ensuite en diminuant, mais de telle sorte que, tandis que l'alcool se développe en progression arithmétique, les degrés disparaissent à peu près en progression géométrique. »

Dubrunfaut en concluait que le sucre interverti renferme un sucre neutre et un sucre gauche. Le sucre neutre seul fermenterait dans les premiers temps de la fermentation, tant que la rotation ne change pas. Il fermenterait ensuite un mélange de sucre neutre et de sucre gauche, et en dernier lieu du sucre gauche.

En 1856 [2], Dubrunfaut modifiait en quelques points ses données antérieures. Ainsi, il affirmait que, dans la première moitié de la fermentation (au lieu des $\frac{3}{5}$), la rotation ne change pas; et, tout en disant que dans cette période de la fermentation le ferment porte son action sur un sucre optiquement neutre, il ajoutait « qu'on peut considérer ce sucre neutre comme un composé formé de $2^{éq}$ de glucose et $1^{éq}$ de sucre liquide (lévulose) »

Pouvoir rotatoire du glucose × 2 = pouvoir rotatoire du lévulose

$$[\alpha]_j + 53 \times 2 = [\alpha]_j - 106$$

d'où neutralité optique.

---

(1) Dubrunfaut, *Sur une propriété analytique des fermentations alcoolique et lactique et sur leur application à l'étude des sucres*, 1847 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 169; et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 307).

(2) Dubrunfaut, *Note sur le sucre interverti* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 901 ; 1856).

Quoi qu'il en soit, comme cela ressort de ce qui a été dit plus haut, le sucre complètement interverti ne renferme pas de principe défini que l'on puisse appeler un sucre neutre, et on ne peut retenir des observations de Dubrunfaut que ce fait, que la solution de sucre interverti éprouve durant la fermentation, d'une part, une diminution dans le poids total des sucres qu'elle renferme et, d'autre part, des changements dans le rapport existant entre les proportions respectives de ceux-ci.

Cette seconde proposition paraît indiquer que la levure possède la propriété de choisir parmi les divers sucres fermentescibles. De là l'expression de *fermentation élective* créée par Dubrunfaut et qui est restée dans la Science.

L'acte fermentaire est un acte nutritif d'un ordre tout particulier, mais qui cependant ne doit pas être considéré à part des autres actes qui constituent le phénomène de la nutrition en physiologie générale.

Et de fait, il y a un certain nombre d'observations relatives à l'assimilation des matières alimentaires qui doivent être rapprochées de la prétendue fermentation élective. Ces observations montrent que les tissus des animaux et des végétaux se conduisent en présence des matériaux nutritifs absorbés d'une manière analogue à la levure de bière en présence des matières sucrées fermentescibles.

Dès 1853, Claude Bernard [1] avait constaté que les différents sucres injectés dans l'économie y sont détruits plus ou moins facilement, et il les avait rangés suivant leur ordre de destructibilité par les tissus.

Tout récemment, nous avons constaté, M. Dastre et moi [2], que, si l'on injecte dans le système veineux ou

---

(1) Cl. Bernard, *Leçons de Physiologie expérimentale*, t. I, p. 219-222.

(2) A. Dastre et Em. Bourquelot, *De l'assimilation du maltose* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1604).

artériel un mélange à parties égales de glucose et de maltose, mais en quantité telle qu'il y ait excès de ces sucres par rapport à la consommation par l'économie, on retrouve dans l'urine beaucoup moins de glucose que de maltose, ce qui indique que le premier est plus assimilable que le dernier.

M. Duclaux [1] a montré que, si on offre à l'*Aspergillus niger* un mélange d'acides acétique, lactique, tartrique et butyrique, le champignon consomme d'abord l'acide acétique, « commençant par l'aliment qui lui convient le mieux et ne passant à l'autre que lorsque le premier se fait rare ou manque ».

Ces exemples, auxquels on pourrait ajouter encore la fermentation lactique élective, observée par Dubrunfaut, et la consommation élective des acides tartriques droit et gauche par le *Penicillium glaucum*, découverte par M. Pasteur, montrent suffisamment que, pour les substances alimentaires, même les plus rapprochées au point de vue de la constitution, il y a une assimilabilité particulière à chacune d'elles.

Le mot « assimilabilité », qui est employé ici pour exprimer le fait que les aliments sont consommés avec des vitesses inégales, n'indique rien quant à la cause première du phénomène. Tient-il à ce que, la membrane de la cellule jouant le rôle d'un dialyseur, les substances dissoutes la traversent avec des vitesses différentes? Tient-il à ce que ces substances opposent à l'énergie destructive que fournit à tout instant le protoplasma une résistance spéciale pour chacune d'elles? Tient-il enfin à une sorte de choix intelligent de la cellule? Les observations faites jusqu'à présent sur la fermentation ou la nutrition élec-

---

(1) Duclaux, *Sur la valeur alimentaire de diverses substances pour l'*Aspergillus niger (*Comptes rendus des séances de la Société de Biologie*, t. II, 8e série, p. 91; 1885).

tive n'ont pas été poussées assez loin pour qu'on puisse en tirer une réponse à cet égard.

Les recherches de Dubrunfaut, qui sont peut-être encore les plus importantes dans cet ordre d'idées, sont restées elles-mêmes fort incomplètes. On n'a pas examiné si les prétendues préférences de la levure peuvent varier avec les conditions physiques de la fermentation. L'existence, supposée par le chimiste que je viens de citer, d'un sucre neutre dans le sucre interverti a introduit dans la question une certaine confusion, en sorte qu'on peut se demander si la décomposition du lévulose se produit seulement lorsque le glucose a entièrement disparu, ou s'il y a simultanément, mais d'une façon inégale, fermentation des deux sucres.

L'étude de la fermentation élective pouvant fournir, au point de vue théorique, quelques indications utiles sur l'essence même de la fermentation, et au point de vue pratique, l'explication de certaines variations dans la composition des liqueurs fermentées, j'ai repris l'examen du problème soulevé par l'observation de Dubrunfaut.

J'ai étudié la fermentation du sucre interverti, celle d'un mélange à parties égales de glucose et de lévulose, et celle d'un mélange de maltose et de lévulose. Ce dernier mélange présentait des avantages qui me l'ont fait employer dans mes essais, de préférence aux autres. Ainsi, il est plus facile d'obtenir le maltose à l'état de pureté que le glucose. En outre, lévulose et maltose ont un pouvoir rotatoire très élevé et de signe contraire : $[\alpha]_D = -100^\circ$ pour le lévulose, $[\alpha]_D = +139^\circ,3$ pour le maltose à 15°; d'où il suit que l'allure générale d'un phénomène électif doit être optiquement plus frappante avec un tel mélange et que de petites erreurs d'expérience ne peuvent exercer qu'une influence négligeable sur les résultats. Ce dernier

point ressortira, d'ailleurs, un peu plus loin à l'examen des calculs nécessités pour les analyses ([1]).

J'ai tenu, dans ces recherches, à n'expérimenter que sur des matières pures. Le maltose a été préparé par le procédé publié par Soxhlet ([2]). Il a été purifié par cristallisations répétées dans l'alcool à 90°. La détermination de son pouvoir rotatoire et celle de son pouvoir réducteur ont donné des chiffres aussi rapprochés que possible de ceux de Soxhlet, et ce sont les chiffres de ce dernier qui m'ont servi dans les calculs.

En prenant pour pouvoir rotatoire du maltose anhydre $[\alpha]_D = +139,3$ à la température de 15°, on trouve par le calcul qu'une rotation de 1° observée avec une solution de maltose au saccharimètre à pénombre, et dans un tube de $0^m,20$, correspond à $0^{gr},35893$ de maltose pour 100. Une minute correspond à $0^{gr},005982$ de maltose pour 100.

Le glucose a été obtenu par cristallisations répétées du glucose purifié du commerce dans l'alcool concentré. Cette purification est longue. Ce ne sont pas les cristaux

---

([1]) On considère le maltose comme ayant la constitution d'un saccharose, et on lui donne pour formule $C^{24}H^{22}O^{22}$. Sous l'influence des acides minéraux étendus bouillants, il s'hydrate en effet en donnant du glucose. On sait d'ailleurs que le sucre de canne, en présence de la levure de bière, est d'abord dédoublé en glucose et lévulose et ne subit qu'ensuite la fermentation alcoolique. On pouvait donc craindre que le premier acte de la fermentation du maltose fût d'opérer un dédoublement analogue

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^{12},$$

ce qui eût donné à analyser non plus un mélange de deux sucres, mais un mélange de trois sucres. Mais des recherches particulières, publiées déjà depuis quelques années (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 4 octobre 1882) m'ont démontré que le maltose n'est pas dédoublé par l'invertine de la levure et qu'il reste à l'état de maltose tant qu'il est à l'extérieur de la cellule. Voir *Recherches sur les propriétés physiologiques du maltose*, par M. Em. Bourquelot (*Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*, p. 162; 1886).

([2]) *Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksibberlosungen.* (*Journ. für prakt. Chemie*, t. XXI, p. 276.)

qui se déposent en premier lieu qui sont les plus purs. Ils paraissent renfermer de notables proportions de maltose ou de dextrine, car leur pouvoir rotatoire est très élevé. Ce sont, au contraire, ceux qui se déposent à la fin. En séparant soigneusement ces produits et en ne conservant, pour les cristallisations suivantes, que les dernières portions, j'ai pu obtenir un glucose dont le pouvoir rotatoire concordait sensiblement avec celui donné par Tollens

$$[\alpha]_D = 53,4.$$

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, une rotation de 1° observée avec une solution de glucose correspond à $0^{gr},9363$ de glucose, une minute à $0^{gr},0156$.

Le lévulose a été préparé à l'aide du sucre de canne, en suivant le procédé de Dubrunfaut modifié par MM. Jungfleisch et Lefranc ([1]). Ce n'est qu'en transformant deux fois ce sucre en lévulosate de chaux, précaution qui m'a été conseillée par M. Jungfleisch ([2]), que j'ai pu l'obtenir exempt de glucose. Je me suis servi de la solution obtenue par décomposition du lévulosate, n'ayant pas jugé nécessaire de pousser jusqu'à la cristallisation.

Le pouvoir rotatoire du lévulose étant pour $[\alpha]_D$ égal à -100° à 14°, il s'ensuit que 1° correspond à $0^{gr},50$ de lévulose et $1'$ à $0^{gr},00833$.

Les pouvoirs rotatoires du maltose et du glucose ne varient pas beaucoup avec la température; celui du lévulose varie au contraire considérablement. Ce dernier sucre étant présent dans tous les mélanges que j'ai étudiés, l'examen optique a toujours été fait à une température voisine de 14°.

([1]) *Sur le lévulose* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. IV, p. 440).

([2]) Dans le cours de mes recherches, j'ai consulté à différentes reprises M. Jungfleisch, et j'ai toujours trouvé auprès de lui des renseignements et des avis de la plus grande utilité. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Quant aux recherches elles-mêmes, elles ont consisté à prélever à des intervalles convenables des échantillons du liquide fermentant et à les analyser, c'est-à-dire à doser les proportions respectives de chacun des sucres restant dans la liqueur. Ce dosage exigeait la détermination de formules spéciales aux différents mélanges en expérience.

Détermination des formules nécessaires à l'analyse.

A. L'analyse d'une solution aqueuse de maltose et de lévulose mélangés nécessite deux opérations : une observation au polarimètre ([1]) et un essai de la solution sucrée par la liqueur cupropotassique.

1° *Observation au polarimètre.* — Supposons que la solution à analyser renferme les deux sucres en proportions telles que la somme algébrique des rotations qu'ils produiraient séparément sur le plan de la lumière polarisée soit droite, et soit d en minutes la rotation à droite observée. Il est clair que, si, par la pensée, l'on enlève de 100^{cc} de solution sucrée la quantité de maltose capable de produire cette rotation droite, $q = d \times 5^{mgr},982$ ([2]), il restera un liquide inactif par compensation, dans lequel les proportions des deux sucres seront inversement proportionnelles à leurs pouvoirs rotatoires.

Si donc on appelle x la proportion totale en milligrammes de maltose renfermée dans 100^{cc} et y celle du lévulose, on aura

$$\frac{x - q}{y} = \frac{100}{139,3},$$

d'où

$$139,3x - 139,3q = 100y. \tag{1}$$

([1]) Ces observations ont été faites au saccharimètre de Laurent avec un tube de $0^m,20$ (lumière du sodium).

([2]) Voir plus haut.

2° *Essai de la solution sucrée à la liqueur cupropotassique.* — Cet essai consiste à rechercher ce qu'il faut de centimètres cubes de solution sucrée pour décolorer exactement 5^{cc} de liqueur cuivrique correspondant à 25^{mgr} de lévulose ou de glucose. Soit n centimètres cubes cette quantité. La proportion de lévulose qu'elle renferme est $\frac{ny}{100}$; la proportion de maltose est $\frac{nx}{100}$.

Mais il a été établi que 271 de maltose peuvent être remplacés pour la réduction par 180 de lévulose [1]; $\frac{nx}{100}$ peuvent donc être remplacés pour la réduction par $\frac{18\,nx}{2710}$ de lévulose, en sorte que l'on a

$$\frac{ny}{100} + \frac{18\,nx}{2710} = 25. \tag{2}$$

En combinant les équations (1) et (2), on tire

$$x = \frac{1215,2}{n} + 0,677 \times 9,$$

$$y = \frac{1693}{n} - 0,45 \times 9.$$

B. L'analyse d'un mélange de glucose et de lévulose nécessite également une observation polarimétrique et un essai à la liqueur cupropotassique.

1° Soit x la proportion de glucose renfermée dans 100^{cc} de solution sucrée.

On peut s'assurer par le calcul que 1^{gr} pour 100 de

---

[1] Voir à cet égard les travaux de Soxhlet déjà cités plus haut. Ils ont été résumés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. II, p. 64; 1880. Je me suis toujours servi de liqueur de Violette étendue de 3^{vol} d'eau. J'ai considéré le pouvoir réducteur du lévulose comme identique à celui du glucose, ce qui est sensiblement exact. Dans ces conditions, on pouvait admettre que $10^{éq},1$ de cuivre sont réduits par 180 (un équivalent) de glucose ou de lévulose, ou par 271 de maltose.

glucose donne, au tube de $0^m,20$ à 15°, une rotation à droite de $+64',08$; x devra donner

$$x \times 64',08.$$

Soit y la proportion de lévulose. 1^{gr} pour 100 de lévulose donnant une rotation à gauche de $-120'$, y devra donner

$$y \times 120'.$$

Les deux sucres ayant une action inverse, la rotation du mélange est donnée par leur différence et peut être égalée au chiffre observé d

$$(1) \qquad 120\,y - 64,08\,x = d.$$

2° Soit n le nombre de centimètres cubes de solution sucrée nécessaire à la décoloration de 5^{cc} de liqueur bleue, $\frac{xn}{100}$ sera la proportion de glucose renfermée dans n et $\frac{yn}{100}$ celle de lévulose, en sorte que l'on a, puisque nous avons admis l'identité des pouvoirs réducteurs,

$$(2) \qquad \frac{nx}{100} + \frac{ny}{100} = 0,025.$$

On trouve ainsi pour valeur de x et de y

$$x = \frac{\frac{300}{n} - d}{184,08}, \qquad y = \frac{\frac{160,2}{n} + d}{184,08}.$$

Fermentation élective à la température ordinaire.

1° *Mélange de maltose et de lévulose.* — La solution renfermait à l'origine 2^{gr} de chacun des sucres pour 100^{cc}. La fermentation était obtenue par l'addition de $0^{gr},50$ de levure haute pour 100^{cc}.

Avant la fermentation, la rotation était de $+94'$. Température moyenne du liquide pendant la durée de la fer-

mentation, 18°,5. Température du liquide observé, 14° à 15°.

Le Tableau suivant donne dans la première colonne le temps au bout duquel a été fait l'essai; dans la deuxième, la déviation observée; dans la troisième, la quantité en milligrammes de maltose consommé dans 100^{cc} de liqueur; dans la quatrième, celle de lévulose, et dans la cinquième, la différence entre les chiffres des colonnes 3 et 4 :

Temps.	Déviation.	Maltose consommé pour 100^{cc}.	Lévulose consommé pour 100^{cc}.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0	+ 94	0	0	0
9	+106	249	464	215
16	+104	483	757	274
33	+ 70	1026	1237	211
40	+ 58	1139	1293	154
57	+ 32	1420	1466	46
64	+ 24	1523	1541	18

On voit à l'inspection de ce Tableau qu'il n'y a pas fermentation successive de chacun des deux sucres. Ils sont consommés simultanément et en proportions inégales.

D'ailleurs, le phénomène présente des variations qui seront analysées plus loin, lorsque j'aurai exposé les résultats relatifs à la fermentation du sucre interverti.

2° *Sucre interverti.* — Il est très difficile d'obtenir avec du sucre de canne, même assez pur, un sucre interverti dont la composition représente exactement un mélange à parties égales de glucose et de lévulose. Il renferme toujours un petit excès de glucose, soit que celui-ci forme habituellement le sucre réducteur constituant l'impureté du sucre de canne, soit qu'il y ait destruction d'une petite proportion de lévulose pendant l'interversion.

Il m'a paru plus pratique de pousser l'interversion d'une quantité déterminée de saccharose par SO^3 étendu à 100° jusqu'au moment où les propriétés optiques de la

liqueur ne sont plus modifiées par un prolongement de l'action de cet acide, de faire l'analyse exacte du produit après neutralisation, et d'ajouter la proportion de lévulose nécessaire pour que les deux sucres soient en proportions égales [1].

La solution soumise à la fermentation renfermait 4 pour 100 de sucre interverti; elle était additionnée de $0^{gr},50$ de levure haute pour 100. La déviation observée avant la fermentation était de — 112′.

Température moyenne du liquide pendant la fermentation, 20° C.

Les résultats fournis par l'analyse sont rassemblés dans le Tableau suivant, pour la disposition duquel j'ai suivi le même ordre que plus haut :

Durée.	Déviation.	Glucose consommé pour 100^{cc}.	Lévulose consommé pour 100^{cc}.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0	—112	0	0	0
20	—114	557	279	278
40	—110	968	532	436
64	—102	1196	721	475
86	— 88	1392	942	450
108	— 72	1616	1194	422
130	— 56	1796	1423	373
158	— 26	1970	1767	203

La levure se conduit donc en présence du sucre interverti comme en présence d'un mélange de maltose et de lévulose : elle détruit simultanément, mais en proportions inégales, le glucose et le lévulose.

On voit, en outre, que la première conclusion de Dubrunfaut, à savoir « que la rotation de la solution ne change pas aussi longtemps que les $\frac{3}{5}$ ou la $\frac{1}{2}$ environ du poids du

---

(1) Em. Bourquelot, *Sur la composition et la fermentation du sucre interverti* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 68).

sucre n'ont pas été transformés en alcool », ne s'est pas trouvée vérifiée.

Il est vrai que dans les commencements de la fermentation la rotation varie peu; mais elle varie, et cela suffit pour infirmer l'hypothèse de l'existence dans le sucre complètement interverti d'un sucre optiquement neutre fermentant tout d'abord.

Si, au lieu d'étudier la fermentation du sucre interverti, on étudie celle d'un mélange obtenu à l'aide des deux sucres, glucose et lévulose, préparés isolément à l'état de pureté, on observe des faits identiques. On peut s'en convaincre en parcourant le Tableau suivant, dans lequel sont consignés les résultats obtenus en faisant fermenter un pareil mélange à la température de 12° C. Mêmes proportions de sucres et de levure que précédemment.

Durée.	Déviation.	Glucose consommé pour 100cc.	Lévulose consommé pour 100cc.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0	—112	0	0	0
22	—114	387	190	197
47	—110	807	446	361
70	—108	1078	608	470
94	—100	1396	844	552
119	— 94	1616	1011	605
144	— 78	1722	1201	521
170	— 64	1822	1372	450
10 jours 5h...	— 12	1934	1865	069

Je ferai dès maintenant une remarque. Dans les trois séries de recherches dont il vient d'être question, j'ai toujours employé le même poids de levure; mais cette levure, achetée chaque fois à plusieurs jours d'intervalle, était d'âge et de fabrications différents. Elle ne possédait donc pas les mêmes qualités. Toutefois, la question jusqu'à présent étant seulement de savoir si, dans la fermentation d'un mélange de deux sucres, il y a ou non simultanéité

dans la destruction de ceux-ci, il était inutile de se préoccuper de cette particularité.

Il n'en sera pas de même dorénavant ; on va, en effet, examiner l'influence que peuvent avoir sur la prétendue élection les conditions physico-chimiques de la fermentation ; et, pour n'avoir pas à compter avec la qualité de la levure, il faudra, dans chaque série d'essais institués pour étudier une de ces conditions, se servir de la même levure.

Revenons à l'examen des chiffres portés sur le premier Tableau, et en particulier de ceux constituant la cinquième colonne. Chacun de ces chiffres exprime la différence existant au moment de l'essai entre le poids du maltose et celui du lévulose qui ont disparu depuis le commencement de la fermentation. Cette différence ne cesse pas d'être en faveur de la consommation du lévulose ; en d'autres termes, la proportion de lévulose restant dans la solution est toujours moindre que celle de maltose.

Mais cette différence a varié constamment. Elle a varié en augmentant au moins pendant les seize premières heures, pour diminuer ensuite jusqu'à la fin.

Cela veut dire que, tandis que jusqu'aux environs de la seizième heure la levure a toujours consommé dans l'unité de temps une plus forte proportion de lévulose, à partir de ce moment elle a consommé une plus forte proportion de maltose. L'élection s'est donc trouvée renversée.

A quelles causes attribuer ce changement? En y réfléchissant, on reconnaît facilement que, parmi les conditions matérielles de l'expérience, deux seulement ont été modifiées depuis le commencement de la fermentation.

Ces conditions sont :

1° L'état de concentration de la liqueur, qu'on peut lui-même envisager à deux points de vue différents.

Vers la trentième heure, en effet, la solution ne renferme

plus que la moitié environ de la totalité des sucres dissous à l'origine. D'autre part, la concentration du lévulose restant est moindre que celle du maltose restant.

2° La composition de la solution fermentante. Celle-ci n'est plus composée seulement de sucres et d'eau; elle renferme en outre les produits non gazeux de la fermentation dont le principal est l'alcool éthylique.

On arrive donc à supposer que ce sont l'une ou l'autre de ces modifications, ou peut-être ces deux modifications à la fois qui ont déterminé les changements observés dans l'élection. En un mot, on se trouve immédiatement conduit à rechercher si la *dilution*, d'une part, la présence d'alcool, d'autre part, sont des facteurs à considérer dans le phénomène de la fermentation élective.

Influence de la dilution dans la fermentation élective.

Conformément à la remarque qui a été faite plus haut, la dilution a été étudiée à deux points de vue différents.

En premier lieu, tout en maintenant l'égalité dans les proportions de chacun des deux sucres constituant le mélange, on a fait varier le poids total de ces sucres par rapport au même volume de liquide.

Ainsi, les solutions A, B, C, D renfermaient, pour 100^{cc} :

Solution A............	0^{gr},50 de chaque sucre	
» B............	1	»
» C............	2	»
» D............	4	»

La fermentation a été déterminée dans chacune de ces solutions par l'addition d'un même poids de même levure haute égal à 0^{gr},50 pour 100^{cc}.

Température, 18° à 19°C.

A.

Durée.	Déviation.	Maltose détruit pour 100cc.	Lévulose détruit pour 100cc.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0	+ 24	0	0	0
11	+ 22	118	151	33
21	+ 20	195	241	46
28	+ 18	210	246	36

B.

0............	+ 48	0	0	0
11	+ 46	190	260	70
21	+ 36	357	410	53
28	+ 26	458	468	10

C.

0	+ 96	0	0	0
11	+108	197	389	192
21	+100	415	627	212
28	+ 86	581	741	160

D.

0	+192	0	0	0
11	+220	178	556	378
21	+234	380	948	568
28	+238	477	1114	637

On voit, ce qui était déjà connu, que, pour de petites concentrations, la fermentation est d'autant plus active, avec la même proportion de levure, que la concentration est plus forte.

Les chiffres de la cinquième colonne montrent en outre que la prétendue propriété élective s'est accrue notablement avec la concentration.

Mais on peut rendre cette seconde proposition plus évidente, en disposant autrement les résultats qui précèdent; par exemple, en rapprochant les poids de chacun des sucres consommés dans un même temps dans les différentes solutions.

Ainsi le poids de sucre consommé au bout de onze heures est :

	Maltose.	Lévulose.
Solution A........	118	151
» B.........	190	260
» C........	197	389
» D........	178	556

Les chiffres de la première colonne sont entre eux comme 100, 161, 167, 151;

Ceux de la deuxième comme 100, 172, 257, 358.

On doit conclure de là que, pour un mélange à parties égales de maltose et de lévulose, la destruction du lévulose s'accroît davantage avec la concentration que la destruction du maltose et qu'inversement, si la concentration diminue, la consommation du lévulose décroît plus rapidement que celle du maltose.

Ce qui précède une fois connu, il devenait admissible que, dans une solution renfermant plus de maltose que de lévulose, celui-ci pourrait être détruit en moindres proportions que le maltose.

Une nouvelle série d'essais fut donc instituée pour étudier ce second point de vue auquel devait être envisagé le rôle de la dilution.

La liqueur soumise à la fermentation renfermait 2^{gr} de maltose et 1^{gr} de lévulose pour 100. Le poids de levure ajoutée était de 0^{gr},50 pour 1^{gr} de sucre.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus. Température de la fermentation, 20°.

Durée.	Déviation.	Maltose consommé pour 100^{cc}.	Lévulose consommé pour 100^{cc}.
h	'	mgr	mgr
0.............	+216	0	0
4.............	208	223	258
9.............	202	404	459
19.............	168	782	704
28.............	122	1128	801
32.............	100	1276	825

En comparant les chiffres des deux dernières colonnes, chiffres qui représentent les poids de chacun des sucres consommés au moment de l'essai, on constate que tout d'abord le lévulose est consommé en plus fortes proportions que le maltose; mais le phénomène change bientôt et notablement. On en peut conclure que lorsque la proportion de lévulose est inférieure d'une certaine quantité à celle du maltose, le lévulose est consommé moins rapidement que ce dernier sucre.

Influence de la présence de l'alcool sur l'élection.

Pour étudier l'influence de l'alcool sur la fermentation élective, on a déterminé deux fermentations : l'une, que j'appellerai *fermentation type*, avec une solution renfermant 2^{gr} de lévulose et 2^{gr} de maltose pour 100 qu'on additionnait de $0^{gr},50$ de levure haute pour 100^{cc}; l'autre avec une solution préparée de la même manière, additionnée de la même quantité de la même levure, mais renfermant en outre 5^{gr} d'alcool éthylique absolu pour 100^{cc}.

Température moyenne de la fermentation, 19°.

Les analyses étaient faites au même moment pour les deux solutions en fermentation. Le Tableau suivant donne parallèlement les résultats observés. Pour ne pas multiplier les chiffres, on n'a pas relaté les poids de chacun des sucres qui étaient détruits au moment de l'essai, mais seulement la différence entre ces poids. Dans les deux cas, la proportion de lévulose restant dans la liqueur est toujours moindre que celle de maltose :

	Fermentation type.		Fermentation après addition d'alcool.	
Durée.	Déviation.	Différence.	Déviation.	Différence.
h	′	mgr	′	mgr
0........	+ 94	0	+ 94	0
3........	100	92	96	44
7........	120	273	98	»

	Fermentation type.		Fermentation après addition d'alcool.	
Durée.	Déviation.	Différence.	Déviation.	Différence.
h	'	mgr	'	mgr
17.......	+128	432	+102	211
26.......	122	473	100	249
41.......	92	354	90	263
53.......	66	237	80	253
68.......	38	111	66	235

Au bout de soixante-huit heures, la liqueur type ne renferme plus que 524^{mgr} de maltose et 413^{mgr} de lévulose. La liqueur additionnée d'alcool renferme encore 800^{mgr} de maltose et 565^{mgr} de lévulose.

L'addition d'alcool a donc eu pour résultat de ralentir la fermentation. Elle a en outre diminué l'élection, puisque, dans le liquide alcoolisé, la différence maximum entre les poids de chacun des sucres consommés atteint à peine la moitié de la différence maximum observée dans la fermentation type.

Il ne restait plus, pour achever l'étude de l'influence de la dilution et de l'alcool, qu'à examiner l'influence de ces deux facteurs combinés. C'est ce qui a été fait en déterminant la fermentation d'une solution sucrée renfermant pour 100 : maltose 2^{gr}, lévulose 1^{gr} et alcool 4^{gr}.

Température moyenne du liquide, 20°.

Cette expérience a été faite dans les mêmes conditions de levure et de température que l'expérience de la page 261. L'influence de l'alcool ressort ainsi davantage :

Durée.	Déviation.	Maltose consommé.	Lévulose consommé.
h	'	mgr	mgr
0.............	+216	0	0
7.............	202	169	133
12.............	192	295	225
22.............	178	491	381
36.............	152	728	495

On voit, en comparant les chiffres des deux dernières colonnes, que l'élection a été renversée. Dès les commencements de la fermentation, le lévulose est consommé en moindres proportions que le maltose.

Influence des variations de la température.

Les résultats qui ont été exposés jusqu'ici montrent combien est variable ce phénomène de l'élection, dont on faisait en quelque sorte un caractère spécifique de la levure. Aussi ne sera-t-on pas étonné que la température puisse également avoir une influence considérable sur la fermentation élective de certains mélanges de sucres fermentescibles.

Cette influence est surtout remarquable sur le mélange lévulose-maltose, et, à cet égard, les Tableaux qui suivent n'ont pas besoin de commentaires.

1° *Fermentation d'un mélange de maltose et de lévulose à 31°.*

Durée.	Déviation.	Maltose consommé pour 100cc.	Lévulose consommé pour 100cc.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0......	+94	0	0	0
9......	126	321	729	408
16......	120	1750	1270	520
33.....	58	1464	1740	276
40......	44	1613	1831	218
57......	16	1867	1949	082

2° *Fermentation d'un mélange de maltose et de lévulose à 41°.*

Durée.	Déviation.	Maltose consommé pour 100cc.	Lévulose consommé pour 100cc.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0......	+94	0	0	0
12......	214	296	1421	1125
18......	236	466	1837	1371
36......	228	614	1974	1360

A partir de la trente-sixième heure, la fermentation du maltose devient extrêmement lente, et la solution ne tarde pas à se couvrir d'un voile de *mycoderma vini*.

3° *Fermentation d'un mélange de maltose et de lévulose à* 11°,5.

Durée.	Déviation.	Maltose consommé pour 100^{cc}.	Lévulose consommé pour 100^{cc}.	Différence.
h	′	mgr	mgr	mgr
0...	+94	0	0	0
12...	80	203	201	— 2
18...	80	262	268	+ 6
36...	80	495	554	59
61...	78	720	868	148
88...	60	1016	1130	114
131...	34	1373	1409	36

Le premier de ces trois Tableaux correspond à une fermentation effectuée dans les mêmes conditions de levure que celle dont il a été question à la page 255, et doit lui être comparé. Les deux derniers, qui se rapportent à des fermentations effectuées avec une même levure, doivent être comparés l'un à l'autre.

Le dernier Tableau met en relief cette particularité, que le pouvoir rotatoire, qui a baissé subitement, est resté ensuite stationnaire pendant un assez grand laps de temps.

Tous ces résultats rassemblés montrent que l'inégalité de consommation va en s'accroissant, depuis 11°, température à laquelle elle est presque nulle, jusqu'à 41°, température à laquelle elle est voisine du maximum, c'est-à-dire du point où le maltose n'est plus décomposé par la levure. Il est vraisemblable qu'à une température inférieure à 11° cette inégalité doit encore décroître, et peut-être changer de sens.

La température ne paraît pas exercer une aussi grande influence sur la fermentation d'un mélange à parties égales de glucose et de lévulose, c'est-à-dire de sucre interverti. Il semble même que, pour ce mélange, l'élection

soit plus accentuée à une température basse qu'à une température élevée. Toutefois, si l'on n'avait que des observations se rapportant à la fermentation de ces deux sucres mélangés, on ne pourrait guère affirmer avec certitude que l'élection puisse varier avec la température.

Quoi qu'il en soit, voici rassemblés les résultats se rapportant à l'étude de trois fermentations effectuées aux températures de 12°, 30°, 40°C. Ces résultats doivent être rapprochés de ceux qui sont consignés dans le Tableau de la page 256.

Les fermentations ont été déterminées en même temps et avec la même quantité de la même levure.

Fermentation effectuée à la température de 12°.

Durée.	Déviation.	Glucose consommé pour 100cc.	Lévulose consommé pour 100cc.	Différence.
h m	′	mgr	mgr	mgr
0	—112	0	0	0.
10	—114	258	119	139
23.30......	—114	503	251	252
35	—114	608	306	302
59	—116	1093	549	544
70	—108	1262	706	556
84	—104	1449	839	610
103	— 92	1685	1065	620
132	— 76	1827	1273	554
180	— 36	1956	1677	279

Fermentation effectuée à la température de 30°.

h m	′	mgr	mgr	mgr
0	—112	0	0	0
9	—114	957	492	465
14	—102	1261	755	506
18	— 92	1536	1002	534
23.30......	— 74	1751	1249	502
34	— 46	1918	1572	346
41	— 26	1968	1766	202

Fermentation effectuée à la température de 40°.

Durée	Déviation.	Maltose consommé pour 100cc.	Lévulose consommé pour 100cc.	Différence.
h m	° ′	mgr	mgr	mgr
0	—112	0	0	0
9	—110	1181	646	535
14	— 96	1471	916	555
18	— 82	1615	1110	505
23.30.......	— 72	1770	1276	494
34	— 60	1911	1452	459
41	— 52	1913	1519	394

Remarquons en passant ce fait, étranger, semble-t-il, à la question de l'élection, qu'à 40° la fermentation est d'abord plus rapide qu'à 30°; puis le contraire ne tarde pas à se produire.

Recherches des causes de l'inégalité de fermentation de chacun des sucres mélangés.

On peut résumer provisoirement les faits qui précèdent dans les propositions suivantes :

1° L'expression de *fermentation élective* de plusieurs sucres mélangés ne doit pas être entendue dans le sens d'une destruction successive, mais bien dans celui d'une destruction simultanée et à poids inégaux de chacun des sucres.

2° L'inégalité entre les proportions consommées dans le même temps varie avec la température, la concentration des sucres, la présence ou l'absence d'alcool;

3° Cette inégalité, comme la rapidité de la fermentation elle-même, varie avec la qualité de la levure.

On se trouve donc en présence d'un phénomène dont les variations, et en particulier celles qui font l'objet de la deuxième proposition, sont déterminées par les mêmes influences que les variations d'un certain nombre de phé-

nomènes physiques ou chimiques, tels que la diffusion d'un mélange de sels, l'éthérification, la coagulation des colloïdes, etc.

L'ensemble de la fermentation est, d'ailleurs, décomposable en un phénomène physique et un phénomène chimique.

En effet, il est vraisemblable que les sucres en dissolution dans la liqueur en fermentation ne subissent pas la décomposition fermentaire à l'extérieur de la levure; ils traversent d'abord la membrane cellulaire. Ce premier acte est évidemment un phénomène physique, un phénomène de dialyse.

Ils se trouvent ensuite en contact avec le protoplasma, et c'est alors qu'a lieu la fermentation, c'est-à-dire le dédoublement de la molécule sucrée, dédoublement qui est un phénomène chimique au même titre que ceux qu'on détermine par l'action des agents des laboratoires.

Examinons le premier phénomène, l'endosmose cellulaire. Ce qu'on sait de l'endosmose nous permet de faire l'hypothèse suivante : chacune des espèces de sucres traverserait la membrane avec une vitesse différente; les sucres étant détruits immédiatement après, et au fur et à mesure de leur arrivée dans la cavité cellulaire, on conçoit que l'inégalité observée dans la fermentation des sucres puisse être rapportée à l'inégalité osmotique.

Mais, pour que cette manière de voir puisse être acceptée, il ne suffit pas qu'il y ait inégalité dans la diffusion des sucres à travers les membranes, et que cette inégalité soit dans le sens de l'inégalité de la fermentation de ces mêmes sucres; il faut encore qu'il soit démontré que la première inégalité varie sous les mêmes influences que la seconde.

Cette première hypothèse a été examinée en étudiant la dialyse d'un mélange de lévulose et de maltose à travers le papier parcheminé.

Des essais effectués avec le dialyseur ordinaire ne m'ayant pas donné de résultats concordants, sans doute en raison de ce que ces dialyseurs n'ont pas tous exactement la même surface dialysante, ou surtout parce que le renouvellement d'eau est irrégulier avec ces appareils, j'ai définitivement adopté le dispositif suivant :

Des morceaux de papier parchemin, plissés en manière de filtre furent disposés sur des entonnoirs en verre à tube très allongé. Le papier dépassait le bord de l'entonnoir de $0^{m},02$ environ. Le filtre dialyseur était rempli de la solution à dialyser, puis placé dans un bocal assez profond et contenant de l'eau en assez grande quantité pour que celle-ci vînt passer au-dessus du bord de l'entonnoir et mouiller en dehors le papier dialyseur, sans toutefois dépasser celui-ci.

De la sorte, le liquide dialysé, plus lourd que l'eau, descendait au fond du bocal et était constamment remplacé par de l'eau pure. C'était reproduire en quelque sorte les conditions du phénomène de la fermentation, dans lequel les sucres sont consommés aussitôt après leur passage à travers l'enveloppe cellulaire.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus à la température de 20°. Le dialyseur renfermait 190^{cc} de solution à 2 pour 100 de maltose et 2 pour 100 de lévulose. L'eau pure du bocal occupait un volume de 1600^{cc}.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100^{cc}.	Lévulose dialysé pour 100^{cc}.	Différence.
h m	′	mgr	mgr	mgr
0	+ 94	0	0	0
1.30......	+106	330	559	229
2.30......	+106	514	814	300

On remplace le liquide ambiant par de l'eau pure. Ce liquide donnait une déviation gauche égale à $-4'$.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.	Différence.
h m	′	mgr	mgr	mgr
3.30.	+104	600	916	316
5	+ 98	843	1206	363
7.30.	+ 88	1127	1516	389
12.30.	+ 70	1426	1787	356

Ainsi, dans la dialyse effectuée à 20° d'un mélange de maltose et de lévulose à poids égaux, le lévulose traverse le papier parchemin plus rapidement que le maltose, et cela dans des proportions qui rappellent ce que nous avons vu dans la fermentation du même mélange.

Les résultats qui suivent se rapportent à la dialyse d'un mélange identique à celui dont il vient d'être question, mais effectuée à 40°. Le dialyseur renfermait aussi 190cc de solution sucrée, et le volume de l'eau du bocal était de 1600cc.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.	Différence.
h m	′	mgr	mgr	mgr
0	+ 94	0	0	0
1.30.	108	542	869	327
2	106	697	1068	371

Le liquide ambiant, donnant une déviation de — 4′, est remplacé par de l'eau pure.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.	Différence.
h m	′	mgr	mgr	mgr
3	+102	930	1360	430
4.30.	80	1279	1663	384
7	50	1597	1855	258
11	28	1791	1941	150

En comparant ces nouveaux résultats à ceux qu'on a obtenus à 20°, on voit que la dialyse est plus rapide à

40° qu'à 20°, ce qui est conforme aux anciennes données de Graham [1].

La différence entre les proportions de chacun des sucres dialysant dans le même temps a suivi cet accroissement, mais il n'y a là rien de comparable à ce qui a été observé dans la fermentation du même mélange.

Si donc nous avons une analogie entre les deux phénomènes dans le sens de l'inégalité, nous avons au contraire une divergence considérable dans la variation que détermine l'influence de la température, et cela seul suffit pour rendre vraisemblable cette opinion que l'élection est surtout en rapport avec l'acte fermentaire.

On a, d'ailleurs, poursuivi plus loin la comparaison de l'élection et de la dialyse, et on a trouvé :

1° Que la différence entre les poids de chacun des sucres qui passent dans le même temps à travers le papier parchemin varie avec la dilution. Ainsi, pour une solution renfermant 2^{gr} de maltose et 1^{gr} de lévulose pour 100, il passe plus de maltose que de lévulose à travers le dialyseur, ce qui est analogue avec ce qui se passe dans la fermentation du même mélange ;

2° Que la dialyse d'un mélange de maltose et de lévulose alcoolisé — le dialyseur baignant dans de l'eau également alcoolisée — se fait moins vite qu'en l'absence de l'alcool, mais que la différence entre les poids de chacun des sucres qui passent dans le même temps ne s'accroît pas sensiblement.

Voici, d'ailleurs, des Tableaux dans lesquels on trouvera les résultats correspondant à ces deux propositions.

1° *Dilution*. — Température, 20°. Maltose pour 100^{cc}, 2^{gr}; lévulose, 1^{gr}.

---

[1] Thomas Graham, *Mémoire sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 162).

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.
h m	° ′	mgr	
0	+3.34	0	0
1	3.16	279	236
1.30.........	3.10	337	267
2	3. 2	425	324
3.30.........	2.44	683	532
6.30.........	2. 4	1082	754

On remplace le liquide ambiant par de l'eau pure.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.
h m	° ′	mgr	mgr
8.30...........	1.40	1275	824

2° *Dialyse en présence d'alcool.* — Température, 20°. Solution dialysante composée de maltose, 2gr pour 100 ; lévulose, 1gr ; alcool, 5gr. Liquide ambiant : eau alcoolisée à 5gr pour 100.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.
h m	° ′	mgr	mgr
1	+3.30	120	132
1.30...........	+3.26	186	190
1.50...........	+3.22	247	242
3.30...........	+3.10	393	345
6.30...........	+2.42	781	653

On remplace le liquide ambiant par de l'eau alcoolisée à 5gr pour 100.

Durée.	Déviation.	Maltose dialysé pour 100cc.	Lévulose dialysé pour 100cc.
h m	° ′	mgr	mgr
8.30...........	+2.16	1000	740

Le dialyseur renfermait à l'origine 190cc de solution sucrée, et le volume de l'eau du bocal était de 1600cc.

Comme on le voit, le problème se resserre de plus en plus. Après avoir montré que l'*élection*, entendue dans le sens d'une inégalité dans la consommation de chacun des sucres présents dans la solution, varie à l'instar de certains phénomènes physiques ou chimiques, voici que j'ai établi que le seul phénomène physique de la fermentation, l'endosmose cellulaire, ne peut rendre compte des variations de cette inégalité.

Peut-on admettre maintenant que la levure fait véritablement un choix, qu'elle détruit proportionnellement à ses préférences?

Quelque invraisemblable que paraisse une pareille hypothèse, surtout en présence des faits qui ont été exposés jusqu'ici, elle ne doit cependant pas être condamnée sans examen.

Au reste, il suffira, pour résoudre la question, de comparer la fermentation des sucres isolés à la fermentation des mêmes sucres mélangés, toutes les conditions étant égales d'ailleurs.

On a préparé, à cet effet, deux solutions sucrées, l'une de glucose à 2 pour 100, l'autre de lévulose à 2 pour 100. On les a additionnées en même temps d'un même poids de la même levure haute ($0^{gr},50$ pour 100). La température était de 19°.

	Lévulose		Glucose		
Durée.	Déviation.	détruit pour 100cc.	Déviation.	détruit pour 100cc.	Différence.
	° ′	mgr	° ′	mgr	mgr
0.	—4	0	»	0	0
9.	—3.16	367	+1.26	658	291
15.	—2.46	619	+1. 4	1002	383
22.	—2.20	834	+ 44	1314	480
36.	—1.32	1235	+ 18	1720	485
38.	— 36	1702	+ 6	1907	205

En se reportant aux résultats relatifs à la fermentation

d'un mélange de lévulose et de glucose (p. 257), on arrivera à cette conclusion que la même inégalité dans la consommation des sucres se produit, que ces sucres soient soumis à la fermentation isolés ou mélangés.

Ces recherches ont été poursuivies avec le maltose et le lévulose; elles ont conduit aux mêmes résultats.

Mais ce n'est pas tout. Si l'on effectue la fermentation du maltose et du lévulose isolément, à la température de 40°, on voit que l'inégalité dans la consommation de chacun des deux sucres s'est considérablement accrue, précisément comme lorsque ces mêmes sucres sont mélangés.

Le Tableau suivant résume ces dernières recherches. Chacun des deux sucres était dissous dans les proportions de 4 pour 100.

Levure, $0^{gr},50$ pour 100. Température, 40°.

Durée.	Lévulose détruit.	Maltose détruit.
h	mgr	mgr
6	735	328
12	1300	459
23	1850	543
36	2619	591
49	3334	591

Ces recherches mettent, en outre, en relief un fait assez curieux, non encore signalé jusqu'ici. Elles montrent que la température à laquelle cesse l'action fermentaire de la levure peut être différente avec les sucres soumis à la fermentation. Ainsi, à 40°, la levure cesse bientôt d'agir sur le maltose, tandis qu'elle détruit le lévulose plus rapidement qu'à la température ordinaire.

Il est donc possible que chacun des sucres fermentescibles soit caractérisé par la température à laquelle la levure cesse de déterminer sa fermentation.

Une autre particularité, sur laquelle j'ai déjà attiré l'attention (p. 267), est que, dans les six premières heures, il y

a eu plus de maltose consommé à 40° qu'il n'y en aurait eu à la température ordinaire; et cependant la fermentation est, à partir de la sixième heure, presque complètement arrêtée.

Quoi qu'il en soit, le mot *élection* ne pouvant représenter que la propriété d'un agent actif, et l'agent actif de la fermentation, la levure, ne manifestant pas de préférence, puisqu'elle se conduit à l'égard des sucres mélangés comme elle fait lorsqu'ils sont isolés, ce mot doit être abandonné.

L'énergie que fournit la levure est une sorte de force aveugle qui ne distingue pas entre les sucres fermentescibles. Elle s'adresse à la fois à tous les sucres mélangés; elle les détruit en proportions inverses à leur résistance individuelle dans les conditions de l'expérience, et cette résistance est réglée par des lois qui sont du domaine de la Mécanique chimique.

ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR L'URÉE, LA SULFO-URÉE ET QUELQUES URÉES SUBSTITUÉES. RÉACTION INVERSE DE CELLE DE WOEHLER;

Par M. Alb. HALLER.

On sait que les uréthanes peuvent être considérées comme les éthers de l'acide carbamique (première amide carbonique), tandis que l'urée est la diamide carbonique. On sait aussi que, sous l'influence de la potasse *aqueuse*, les uréthanes et les urées se comportent comme des amides et se scindent en acide carbonique et ammoniaque. Or, dans nos études sur la campholuréthane [1], nous avons

[1] *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1511, et t. XCIV, p. 869.

remarqué que celle-ci, chauffée avec la quantité théorique d'une solution *alcoolique* de potasse, se dédouble en cyanate de potasse et camphol, suivant l'équation

$$CO\begin{cases}AzH^2\\OC^{10}H^{17}\end{cases} + KHO = COAzK + C^{10}H^{18}O + H^2O.$$

De plus, chauffée seule, elle se scinde en acide cyanurique et camphol

$$3CO\begin{cases}AzH^2\\OC^{10}H^{17}\end{cases} = C^3Az^3O^3H^3 + 3C^{10}H^{18}O.$$

Ces deux réactions n'appartiennent pas exclusivement à la campholuréthane. En effet, M. Arth (¹) les a généralisées dans notre laboratoire, et a démontré que toutes les uréthanes étudiées par lui possèdent la première de ces réactions, tandis que le second dédoublement n'était propre qu'aux uréthanes dérivées des alcools à point d'ébullition élevé, comme la camphol-, la menthol- et la capryluréthane.

Cette propriété des éthers carbamiques nous a suggéré l'idée de rechercher la façon dont se comportent l'urée, la sulfo-urée et quelques urées substituées, vis-à-vis de la potasse en solution alcoolique. Pour ces recherches, nous nous sommes placé dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles on a opéré pour les uréthanes.

Urée. — Les essais ont porté sur de l'urée artificielle obtenue par le procédé Woehler et sur de l'urée retirée des urines. Les résultats ont été identiques dans les deux cas.

On a introduit dans un tube $2^{gr},50$ d'urée sèche et $2^{gr},50$ de potasse dissoute dans 20^{gr} d'alcool absolu. Le tube, fermé à la lampe, a ensuite été chauffé au bain-marie

(¹) *Voir* le Mémoire suivant.

pendant douze heures. Après refroidissement, on a constaté, sur les parois du verre, des petits cristaux prismatiques qu'on a recueillis sur filtre et lavés avec un peu d'alcool. Ces cristaux sont presque complètement solubles dans l'alcool bouillant ; il n'est resté qu'une petite portion de matière insoluble qu'on a reconnue être du carbonate de potasse. La solution alcoolique abandonne le produit dissous, sous la forme de paillettes cristallines présentant tous les caractères du cyanate de potasse. Un dosage de potasse nous a donné les résultats suivants :

Cyanate de potasse employé.	0,2795
Sulfate de potasse obtenu..	0,2967

	Trouvé.	Calculé.
K pour 100	47,58	48,14

Une autre portion du cyanate pur ainsi obtenu a été traitée par du sulfate d'ammoniaque et retransformée en urée. Celle-ci fondait à 130°-131°, précipitait la solution d'azotate mercurique et était immédiatement décomposée par l'hypobromite de soude.

Quant au liquide qui baignait les cristaux de cyanate de potasse, il renfermait de l'ammoniaque et un peu d'urée non transformée.

Dans le milieu alcoolique, la réaction entre l'urée et la potasse se passe donc suivant l'équation

$$COAz^2H^4 + KHO = COAzK + AzH^3 + H^2O.$$

Ce dédoublement de l'urée est assez net pour que, dans un essai, nous ayons obtenu $2^{gr},50$ de cyanate de potasse brut, au lieu de 3,3 qu'exige la théorie.

Sulfo-urée. — Les recherches entreprises avec ce composé n'ont pas fourni de résultats bien nets. Nous croyons néanmoins devoir les signaler.

On sait, depuis les travaux de Volhard, que cette urée

chauffée seule vers 160°-170° se convertit partiellement en sulfocyanate d'ammoniaque. D'autre part, on a également trouvé du sulfocyanate de potasse parmi les produits de l'action de la potasse aqueuse sur cette amide sulfurée.

Dans le but de voir si, dans le milieu alcoolique et à une température ne dépassant pas 100°, cette transformation de la sulfo-urée en sulfocyanate de potasse s'effectue nettement comme celle de l'urée en cyanate de potasse, nous avons chauffé au bain-marie 2gr,50 de sulfo-urée avec 2gr,50 de potasse dissoute dans 20gr d'alcool absolu. L'opération a été répétée plusieurs fois et on a chauffé, pendant des temps variant de douze heures à quarante-huit heures, les tubes contenant le mélange. Les résultats ont toujours été les mêmes. Les produits de la réaction étaient constitués par un mélange en proportions variables de sulfocyanate, de sulfure d'ammonium et de sulfo-urée non attaquée. La solution étendue d'eau donnait, en effet, un précipité noir avec les persels de fer, et la liqueur surnageante était colorée en rouge quand le sel ferrique était en excès. De plus, traitée par un acide, elle dégageait des torrents d'acide sulfhydrique.

Enfin, de la sulfo-urée, ne donnant plus aucune coloration rouge avec le perchlorure de fer, a été chauffée avec de l'alcool pendant douze heures au bain-marie. Après ce traitement, elle donna la coloration rouge caractéristique avec Fe^2Cl^6. Ainsi la sulfo-urée dissoute dans l'alcool se transforme partiellement en sulfocyanate d'ammoniaque à une température ne dépassant pas 100°.

Monoéthylurée. — Cette urée a été préparée par le procédé de M. Wurtz, en traitant de l'isocyanate d'éthyle par de l'ammoniaque, et aussi par le cyanate de potasse et le sulfate d'éthylamine. Les produits obtenus fondaient l'un et l'autre à 92°. Les solutions aqueuses de cette urée ne donnent qu'un faible précipité avec l'azotate mercu-

rique ; l'hypobromite de soude l'attaque faiblement à froid, mais le décompose rapidement à chaud.

$2^{gr},2$ de cette éthylurée ont été chauffés au bain-marie pendant douze heures avec $1^{gr},50$ de potasse et 20^{gr} d'alcool absolu. Par refroidissement, le tube se tapisse de cristaux de cyanate de potasse mélangés d'un peu de carbonate de potasse. On a recueilli et lavé les cristaux ; ils ont ensuite été convertis en urée par le procédé Woehler. L'urée ainsi obtenue fondait à 131° ; ses solutions aqueuses précipitaient abondamment avec l'azotate mercurique et étaient rapidement décomposées à froid par l'hypobromite de soude. Le liquide alcoolique séparé des cristaux dégageait une odeur ammoniacale. On l'a distillé et le produit qui a passé a été condensé dans une solution d'acide chlorhydrique. Celle-ci, concentrée, fut additionnée de chlorure de platine.

Le chloroplatinate obtenu présentait tous les caractères du chloroplatinate d'éthylamine. Deux dosages de platine ont donné les nombres suivants :

	Matière employée.	Pt obtenu.
1...........	0,322	0,1245
2...........	0,239	0,0922

	Pt pour 100.	
	Trouvé.	Calculé.
1...........	38,66	39,24
2...........	38,55	

La monoéthylurée traitée par de la potasse en solution alcoolique subit un dédoublement analogue à celui de l'urée

$$CO\begin{cases}AzHC^2H^5\\AzH^2\end{cases} + KHO = AzH^2.C^2H^5 + COAzK + H^2O.$$

Diéthylurée non symétrique. — Cette diéthylurée, si-

gnalée pour la première fois par Volhard [1], puis étudiée par M. Franchimont [2], a été obtenue en suivant le procédé de ce dernier auteur : traitement du cyanate de potasse par du sulfate de diéthylamine. Elle fond à 70°, est soluble dans l'alcool et l'éther, ne donne aucun précipité avec l'azotate mercurique, mais est décomposée à froid par la solution d'hypobromite de soude.

2^{gr},3 de cette urée, dissous dans 20^{gr} d'alcool absolu contenant 1^{gr},2 de potasse caustique, ont été chauffés pendant douze heures au bain-marie. Les cristaux de cyanate de potasse qui tapissaient les parois du tube après refroidissement ont été transformés en urée. Celle-ci fondait à 130°; ses solutions précipitaient l'azotate mercurique et étaient décomposées à froid par la liqueur d'hypobromite de soude.

Le liquide qui baignait les cristaux a été distillé et le produit recueilli dans une solution d'acide chlorhydrique. La liqueur chlorhydrique concentrée, additionnée de chlorure de platine, donna un précipité ayant toutes les apparences du chloroplatinate de diéthylamine. Un dosage de platine a donné les résultats suivants :

Matière employée.	Pt obtenu.
0,3999	0,1393

	Trouvé.	Calculé.
Pt pour 100	34,83	35,20

La diéthylurée non symétrique se dédouble donc, sous l'influence de la potasse alcoolique, suivant l'équation

$$CO \begin{cases} Az(C^2H^5)^2 \\ AzH^2 \end{cases} + KHO = (C^2H^5)^2AzH + COAzK + H^2O,$$

(1) Volhard, *Répertoire de Chimie pure;* 1863, p. 363.

(2) Franchimont, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas,* t. II, p. 122.

et, d'une façon générale, l'urée et ses dérivés substitués de la formule

$$CO \begin{cases} AzR \\ AzH^2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad CO \begin{cases} AzR^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

se scindent, dans les conditions indiquées, en cyanate de potasse, eau, ammoniaque ou amines de la formule

$$AzH^2R \quad \text{ou} \quad AzHR^2.$$

Isocyanate et isocyanurate d'éthyle. — On sait que ces deux composés s'obtiennent également en partant du cyanate de potasse qu'on chauffe avec du sulfovinate de potasse. Il était donc intéressant de voir si le milieu alcoolique était susceptible de modifier le sens de la réaction avec la potasse; en un mot, il s'agissait de s'assurer si, dans ce milieu, ces éthers se dédoublent suivant les équations

$$(1) \qquad Az \begin{cases} CO \\ C^2H^5 \end{cases} + KHO = C^2H^6O + Az \begin{cases} CO \\ K \end{cases}$$

$$(2) \qquad C^3O^3Az^3(C^2H^5)^3 + 3KHO = 3C^2H^6O + C^3O^3Az^3K^3,$$

en fournissant les cyanate et isocyanurate de potasse et de l'alcool, ou suivant l'équation

$$(1) \qquad Az \begin{cases} CO \\ C^2H^5 \end{cases} + 2KHO = AzH^2C^2H^5 + CO^3K^2,$$

$$(2) \qquad C^3O^3Az^3(C^2H^5)^3 + 6KHO = 3AzH^2C^2H^5 + 3CO^3K^2,$$

en donnant de l'éthylamine et du carbonate de potasse. Ce dernier dédoublement se produit en présence de la potasse aqueuse.

Les différents essais tentés avec ces deux éthers ont toujours donné lieu à cette dernière réaction. Le précipité de carbonate de potasse se produit même à froid, quand on mélange une solution alcoolique de potasse avec l'un ou l'autre de ces dérivés.

Considérations théoriques. — Ce dédoublement de l'urée et de ses produits substitués peut être considéré comme la *réaction inverse* de celle qui donne lieu à la production de ces composés. Woehler a, en effet, trouvé que l'urée s'obtient par double décomposition entre le cyanate de potasse et le sulfate d'ammoniaque; quant aux alkylurées signalées plus haut, elles se préparent en substituant les sulfates d'amines au sel ammoniacal.

Cette synthèse de l'urée, la réaction que nous venons de découvrir [1], nous autorisent, jusqu'à un certain point, à admettre pour ce corps la formule de constitution proposée par M. A. Gautier [2], formule qui en fait un isocyanate d'ammonium

$$C \left\{ \begin{array}{l} O \\ Az\,Az\,H^4 \end{array} \right. \quad \text{ou, ce qui revient au même,} \quad Az \left\{ \begin{array}{l} CO \\ Az\,H^4 \end{array} \right. .$$

Les urées monoalkylées et dialkylées non symétriques deviendraient alors

$$Az \left\{ \begin{array}{l} CO \\ Az\,H^3 R \end{array} \right. \quad \text{et} \quad Az \left\{ \begin{array}{l} CO \\ Az\,H^2 R^2 \end{array} \right. .$$

Toutefois, il convient de rappeler que certains modes de formation de l'urée et des alkylurées, que, d'autre part, l'existence des urées symétriques et dissymétriques, militent en faveur des formules généralement adoptées qui permettent de se rendre compte de l'isomérie des deux catégories de dialkylurées

$$\underbrace{CO \begin{array}{l} \diagup Az\,H^2 \\ \diagdown Az\,H^2 \end{array}}_{\text{Urée.}} \qquad \underbrace{CO \begin{array}{l} \diagup Az\,HR \\ \diagdown Az\,HR \end{array}}_{\text{Dialkylurée symétrique.}} \qquad \underbrace{CO \begin{array}{l} \diagup Az\,R^2 \\ \diagdown Az\,H^2. \end{array}}_{\text{Dialkylurée non symétrique.}}$$

---

(1) Il convient aussi de rappeler que Woehler, en traitant de l'urée par de l'azotate d'argent et évaporant, a obtenu du cyanate d'argent et de l'azotate d'ammoniaque.

(2) *Dictionnaire de Wurtz*, t. I, p. 1071.

On pourrait bien encore considérer l'urée comme un acide imidocarbamique et lui attribuer la formule proposée par M. Bernthsen ([1]) $C(AzH)\langle {AzH^2 \atop OH}$. Nous nous proposons de revenir sur cette question, ainsi que sur celle des uréthanes, et d'étudier l'action de la potasse alcoolique sur les dialkylurées symétriques, sur les trialkylurées et sur les tétralkylurées.

Qu'il nous soit permis d'ajouter que cet exemple de l'urée montre une fois de plus toute la réserve qu'il faut apporter dans l'élaboration de nos formules de constitution. On voit, en effet, qu'elles sont susceptibles de se modifier suivant la nature des réactions qu'on envisage.

Nancy, le 15 avril 1886.

REMARQUES SUR LA DÉCOMPOSITION DES SELS AMMONIACAUX PAR LES BASES ET OXYDES MÉTALLIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Les phénomènes chimiques les plus simples et les plus élémentaires ont été plutôt constatés qu'expliqués et ils exigent aujourd'hui une étude plus profonde et des interprétations nouvelles, rendues nécessaires par les progrès incessants de la Mécanique chimique. Tel est le cas de la préparation du gaz ammoniac. Berthollet l'expliquait par la volatilité de ce gaz, opposée à la fixité des bases alcalines : explication exacte en fait, mais insuffisante, car elle ne rend pas compte du caractère partiel de la réaction de la plupart des oxydes métalliques. Elle ne nous apprend

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCXI, p. 93.

pas non plus ce qui doit se passer lorsqu'on opère en présence de l'eau, dans des conditions où l'ammoniaque demeure dissoute; ni pourquoi la chaux, la baryte, la strontiane, se dissolvent dans les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que l'ammoniaque ne précipite pas les chlorures de calcium, de baryum et de strontium.

Dans le cas même de la soude ou de la potasse, en présence d'un excès d'eau, les théories de Berthollet impliqueraient le partage de l'acide entre la soude et l'ammoniaque, suivant un rapport « déterminé par leur capacité de saturation et leur quantité [1] ». En d'autres termes, d'après ces théories, les deux bases, prises sous leurs poids équivalents, s'uniront chacune à la moitié de l'acide antagoniste. Sous des poids quelconques, elles agiront en raison du nombre relatif des équivalents employés, de façon à donner lieu à un partage déterminé par leurs masses chimiques respectives.

Or, en fait, j'ai établi par les mesures thermiques que la soude déplace entièrement, ou sensiblement, l'ammoniaque dans ses dissolutions étendues, indépendamment de toute volatilité et quelles que soient les proportions relatives des divers composants. La chaux agit de même dans les dissolutions étendues [2], contrairement à l'ancien principe de l'insolubilité. Il n'est donc pas surprenant que, si l'eau fait défaut, le gaz ammoniac se dégage : *son déplacement n'étant pas dû en réalité à sa volatilité, mais à une réaction chimique préalable et indépendante de celle-ci.*

Cette réaction elle-même offre un caractère particulier, car elle est accompagnée par une absorption de chaleur, aussi bien que lorsque l'ammoniaque reste dissoute que

---

(1) Voir mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II. p. 688.
(2) *Ibid.*, p. 695.

lorsqu'elle se dégage. M. Isambert [1] a expliqué cette circonstance avec sagacité, en faisant observer que les sels ammoniacaux sont en partie dissociés, par exemple le chlorhydrate d'ammoniaque en ammoniaque et acide chlorhydrique. La base mise en présence agit donc au début, non sur le sel lui-même, mais sur l'acide libre : la neutralisation de cet acide, qui tenait le sel ammoniac en équilibre, permet la dissociation d'une nouvelle dose de chlorhydrate, et la réitération de l'action se poursuit jusqu'à épuisement.

C'est précisément la même explication que j'avais donnée en 1873 [2], pour rendre compte de la transformation totale et instantanée du sulfate (ou du chlorhydrate) d'ammoniaque dissous et mêlé avec le carbonate de potasse, en sulfate de potasse et carbonate d'ammoniaque, également dissous : transformation constatée et mesurée par les déterminations thermiques et qui explique les réactions similaires de la voie sèche. Dans tous les cas de ce genre, la métamorphose chimique dépend d'une double condition : réaction exothermique, due aux énergies internes du système et répondant au maximum thermique (action de la base additionnelle sur la fraction d'acide actuellement libre) ; et dissociation endothermique, due à l'action calorifique du milieu ambiant, c'est-à-dire aux énergies étrangères, lesquelles régénèrent sans cesse le composant susceptible de la première réaction.

Lorsqu'on étudie plus en détail les phénomènes, on observe d'ordinaire des complications qui avaient échappé à une première vue. Tel est le cas des actions entre la plupart des oxydes et les sels ammoniacaux ; mais toutes ces actions rentrent à leur tour dans le principe général, lors-

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 859 ; 1885.

(2) Reproduite dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 708, 712, 717 et 718.

qu'on les soumet à une analyse convenable, en tenant compte non plus seulement des composés les plus simples, mais de tous ceux qui sont susceptibles de se produire et dont l'existence est constatée.

Pour nous borner au chlorhydrate d'ammoniaque mis en présence des oxydes, les composés secondaires peuvent être fort nombreux; ils comprennent en effet :

Les combinaisons de l'ammoniaque avec le chlorure métallique (calcium, magnésium, fer, zinc, argent, etc.);

Les combinaisons de l'ammoniaque avec l'oxyde métallique (magnésium, zinc, cuivre, mercure, argent, etc.) donnant lieu souvent à des oxydes doubles et bases complexes; ainsi que les chlorures ou chlorhydrates correspondants à ces oxydes doubles et bases complexes;

Les combinaisons du chlorhydrate d'ammoniaque avec le chlorure métallique, combinaisons qui existent pour la plupart des chlorures;

Les combinaisons de l'oxyde métallique avec son propre chlorure (oxychlorures de magnésium, de zinc, de plomb, de mercure, etc.);

Enfin tous ces composés peuvent se former à l'état anhydre, ou bien à l'état d'hydrates; l'eau étant un produit nécessaire de la réaction, attendu que l'oxyde d'ammonium, corps du même type que les oxydes métalliques, n'existe pas à l'état isolé, se trouvant aussitôt dissocié en eau et ammoniaque.

La formation de ces composés secondaires est susceptible d'arrêter la réaction en donnant lieu à un phénomène de partage, en raison des dégagements de chaleur qu'elle détermine, et toutes les fois que ces dégagements répondent au maximum thermique : c'est ainsi que, d'après M. Isambert, qui a fort bien expliqué ce phénomène, le gaz ammoniac peut ne pas se dégager, à la température ordinaire, dans la réaction de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque, parce qu'il demeure combiné au chlorure de calcium.

Pour le dégager, il faut déterminer par une élévation de température la dissociation du chlorure de calcium ammoniacal ; et c'est cette dissociation qui absorbe, comme toujours, la chaleur fournie par l'échauffement extérieur, c'est-à-dire par une énergie étrangère. Il est clair que, pour toute température comprise entre les limites qui séparent la dissociation commençante et la décomposition totale, on doit observer une tension définie du gaz ammoniac (et de la vapeur d'eau). Or c'est précisément ce que démontrent les très intéressantes expériences faites par M. Isambert sur l'oxyde de plomb et le chlorhydrate d'ammoniaque ([1]). Ces expériences, d'ailleurs, ne se distinguent pas en principe de celles du même savant relatives au chlorure de calcium; car le chlorure de plomb absorbe pareillement le gaz ammoniac, en formant un composé représenté par $4PbCl, 3AzH^3$, d'après H. Rose ([2]). Deux autres ordres de composés concourent aussi au phénomène, savoir les sels doubles formés par le chlorure de plomb et le chlorhydrate d'ammoniaque ([3]), et les oxychlorures de plomb ([4]); sels doubles et oxychlorures étudiés par M. André et que la chaleur tend pareillement à dissocier.

L'équilibre total, qui détermine la tension du gaz ammoniac à une température donnée, résulte à la fois de la formation et de la dissociation partielle de ces divers ordres de composés. En effet, j'ai établi, dès l'origine, cette règle que : toutes les fois qu'il se produit un équilibre chimique réversible, cet équilibre est déterminé par l'existence actuelle et démontrable de certains composés dissociés. A la température ordinaire, ce n'est pas en général sur les composés fondamentaux, stables pour la plupart à cette tempé-

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CII, p. 1313.

([2]) Probablement $PbCl, AzH^3$ dissocié.

([3]) ANDRÉ, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 104; 1884.

([4]) Même Recueil.

rature, que porte la dissociation, mais sur les composés secondaires : ce sont donc ces derniers qui déterminent alors les équilibres. Les réactions entre les oxydes et les sels ammoniacaux sont conformes à cette règle, laquelle détermine, je le répète, les équilibres : par le concours des énergies internes des systèmes, génératrices des combinaisons, accomplies avec tendance vers le dégagement maximum de chaleur, et des énergies étrangères, génératrices des décompositions totales et des dissociations accomplies au contraire avec absorption de chaleur. J'ai montré, dès l'origine de mes recherches, comment tous les équilibres observés sont la résultante de ces deux ordres d'énergies, et comment elles règlent l'application du principe du travail maximum.

....

RECHERCHES SUR QUELQUES COMBINAISONS AZOTÉES DU SÉLÉNIUM;

Par M. A. VERNEUIL.

INTRODUCTION.

Le nombre des Mémoires publiés sur le sélénium et ses composés est trop considérable pour qu'on puisse résumer en quelques pages l'état de nos connaissances sur ce sujet.

Ce qu'on peut dire d'une manière générale, c'est que l'ensemble de ces œuvres, depuis le travail magistral de Berzélius, a confirmé la position donnée à ce métalloïde, situé près du soufre dans la classification de Dumas.

Cependant, sur plusieurs points de détail, le parallélisme entre les combinaisons sulfurées et séléniées ne se poursuit pas. C'est ainsi que, pour ne citer que le fait le plus connu, on rappellera qu'il n'a pas été possible d'obtenir jusqu'ici les combinaisons oxygénées du sélénium correspondant aux nombreux termes de la série thionique, mais seulement ces mêmes composés dans lesquels une partie du sélénium est remplacée par du soufre; tels sont les acides séléniohyposulfureux et séléniotrithionique obtenus à l'état de sels de potassium par Cloëz, puis par M. Rathke.

J'ai pensé qu'il y avait quelque intérêt à compléter les séries des combinaisons formées par deux métalloïdes si voisins, persuadé que leur rapprochement acquerra d'autant plus de valeur qu'on saura mieux par quels points ils diffèrent; et comme les combinaisons du sélénium contenant de l'azote au nombre de leurs éléments n'ont encore

été que fort peu étudiées, je me suis proposé de rechercher jusqu'à quel degré se poursuivait l'analogie de ces composés avec ceux du soufre et par quels résultats principaux se traduisait l'introduction dans ces molécules d'un métalloïde dont l'équivalent est deux fois et demie plus élevé.

Ce sont les premiers résultats obtenus dans cette voie qui font l'objet de ce Mémoire.

Ce travail est divisé en trois Parties :

Dans la première, après avoir indiqué le procédé que j'emploie pour l'extraction du sélénium, j'étudie la sélénurée et quelques-uns de ses dérivés, que je compare à ceux qui sont engendrés par les mêmes réactifs agissant sur la sulfo-urée.

La seconde Partie est relative aux produits formés par l'action du chlore, du brome et de l'iode sur les sélénio-cyanates alcalins, comparés à ceux qui prennent naissance, d'après les auteurs, lorsqu'on traite par ces métalloïdes les sulfocyanates des mêmes métaux.

Le mode de préparation, l'analyse et quelques propriétés du séléniure d'azote font l'objet de la troisième Partie.

PREMIÈRE PARTIE.

I.

PRÉPARATION DU SÉLÉNIUM.

J'ai extrait le sélénium employé pour ce Travail des boues sélénifères qu'on trouve dans les vases de condensation des usines qui produisent l'acide chlorhydrique. Cette matière a été mise gracieusement à ma disposition il y a cinq ans, époque à laquelle le sélénium était beau-

coup plus rare qu'aujourd'hui et valait plusieurs centaines de francs le kilogramme, par M. Maudet, inspecteur des usines de Saint-Gobain. Je le prie de recevoir ici l'expression de mes vifs remercîments.

Cette boue séchée à l'air contient de 15 à 20 pour 100 de sélénium. Le reste est presque entièrement formé de silice complètement soluble dans la potasse à froid; elle provient de l'attaque par l'acide chlorhydrique chaud (70°) des vases de poteries qui servent à la condensation. On y trouve en outre quelques centièmes d'un corps goudronneux provenant du mastic qui compose le lut des appareils, de l'oxyde de fer, de la chaux, etc.

M. Kienlen [1] a recommandé récemment une méthode d'extraction du sélénium qui existe dans ce produit. Modifiant le procédé de H. Rose, il traite cette boue, mise en suspension dans l'eau, par un courant de chlore, réduit par l'acide chlorhydrique l'acide sélénique formé et précipite le sélénium par le bisulfite de soude. Ce procédé est surtout applicable dans les usines où l'on dispose d'une source abondante de chlore qui n'exige pas de surveillance. Pour une extraction opérée dans le laboratoire j'ai trouvé préférable de dissoudre le sélénium à l'aide de l'acide azotique étendu du quart de son volume d'eau. L'oxydation commence à froid; on l'achève en maintenant pendant deux ou trois heures le liquide à l'ébullition; après ce temps les vapeurs rutilantes cessent presque complètement, mais elles ne disparaissent que longtemps après que tout le sélénium est dissous, à cause de la présence de la matière goudronneuse qui souille le produit.

L'attaque est terminée lorsque la masse a perdu sa couleur brune pour devenir complètement noire. On reprend par l'eau, et le liquide très fortement concentré

---

[1] *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 440.

laisse déposer par refroidissement du sulfate de chaux et de l'acide oxalique provenant de l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques mentionnées. Le liquide décanté est distillé dans une grande cornue de verre et le résidu est sublimé. La petite quantité de sélénium qui devient libre à ce moment et reste mêlée aux produits fixes résulte de l'action des matières déjà signalées et qu'il est fort difficile d'oxyder complètement par l'acide azotique. La cornue est coupée par le milieu et l'on sépare facilement l'acide sélénieux des produits fixes, dans lesquels on trouve principalement du sélénite de sesquioxyde de fer, ainsi que du sulfate de chaux.

La dissolution de cet acide sélénieux de première sublimation est additionnée de chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité persistant, ce qui sépare l'acide sulfurique qu'il contient; finalement, cette dissolution filtrée, évaporée à sec dans un ballon, fournit par sublimation de l'acide sélénieux tout à fait blanc et pur. J'ai préparé huit kilogrammes de sélénium en réduisant par l'acide sulfureux l'acide sélénieux ainsi obtenu.

II.

SUR LA SÉLÉNURÉE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

a. — Préparation de la sélénurée.

Quelques essais tentés dans le but d'obtenir la sélénurée par la transformation moléculaire du séléniocyanate d'ammonium à l'aide de la chaleur ont donné un résultat négatif. Au-dessous de 100°, le séléniocyanate d'ammonium bien sec s'altère, même à l'abri de l'air, et noircit; vers 150° il fond, et la presque totalité du sélénium qu'il contient se sépare, tandis qu'il se forme un sublimé très abondant de cyanhydrate d'ammoniaque.

En supprimant l'action de la chaleur avant que cette décomposition fût complète, on n'a retrouvé dans le produit, à côté du sélénium noir à demi fondu, que du séléniocyanate d'ammonium inaltéré. La dissolution de cette matière après sa décomposition par un excès d'acide chlorhydrique a fourni un liquide qui n'a pas donné par son contact avec l'air la réaction caractéristique et si sensible de la sélénurée, indiquée plus loin.

On sait que le cyanate d'ammonium se convertit très rapidement en urée dès la température de 100°, tandis que le sulfocyanate ne se transforme en sulfo-urée que vers 150°-170°. D'après cela, on est porté à admettre que la transformation du séléniocyanate correspondant doit s'opérer à une température plus élevée encore, c'est-à-dire bien au-dessus du point où il est complètement détruit.

La production de la sulfo-urée par la méthode de Baumann (1) est si nette et donne un rendement si voisin de celui indiqué par la théorie, que la formation abondante de la sélénurée à l'aide de la cyanamide et de l'hydrogène sélénié était un fait prévu. L'expérience le vérifie pleinement et montre une analogie de plus entre les acides sulfhydrique et sélénhydrique.

A cause du peu de stabilité de la sélénurée en présence de l'eau, on doit opérer cette réaction dans l'éther.

Je prépare l'hydrogène sélénié par la méthode de Berzélius, en attaquant à froid par l'acide chlorhydrique concentré le séléniure de fer obtenu en chauffant un mélange à poids égaux de limaille de fer et de sélénium pulvérisé. C'est le meilleur procédé qu'on puisse employer, lorsqu'il s'agit d'obtenir un abondant dégagement de ce gaz et que l'hydrogène auquel il est mêlé n'entrave pas la réaction

---

(1) *Deutsch Chem. Gesellsch.*, p. 1375; 1873.

qu'on a en vue. La préparation du séléniure de fer ne donne lieu qu'à une perte insignifiante de sélénium lorsque le mélange est bien fait; il suffit, après l'avoir placé dans un petit ballon de verre, de le chauffer en un point vers 300° pour que l'ignition déterminée se répande dans toute la masse; quelques millièmes de sélénium échappent seulement à la combinaison en se volatilisant.

J'ai toujours préparé la cyanamide par la méthode de Vohlard, qui consiste à désulfurer la sulfo-urée par l'oxyde de mercure en solution aqueuse. Après qu'elle a été reprise par l'éther, elle est suffisamment pure pour être transformée en sélénurée.

Pour obtenir de bons résultats, il convient de ne pas employer une dissolution trop concentrée de cyanamide dans l'éther, car la sélénurée se déposant le plus souvent en aiguilles très fines et enchevêtrées présente, comme la sulfo-urée, la propriété de faire prendre en masse le liquide au milieu duquel elle cristallise. Une dissolution contenant 20gr à 30gr de cyanamide par litre donne de bons résultats. La cyanamide obtenue après une seule purification à l'éther possède toujours une réaction faiblement acide. Cet état du liquide n'empêche pas la cyanamide de fixer l'hydrogène sélénié, ainsi que cela semble avoir lieu pour l'hydrogène sulfuré; mais le dépôt de sélénurée ne s'opère que le lendemain ou même deux jours après que la solution a été saturée d'acide sélénhydrique. J'ai remarqué que, comme l'avait déjà indiqué Baumann pour la préparation de la sulfo-urée, une trace d'ammoniaque favorisait beaucoup la combinaison; aussi, lorsqu'on veut gagner du temps, convient-il de faire passer dans la dissolution quelques bulles de gaz ammoniac avant de la soumettre à l'action de l'acide sélénhydrique.

L'hydrogène sélénié est absorbé presque complètement; cependant on doit placer à la suite du ballon contenant

la dissolution éthérée un flacon rempli d'une solution de potasse, destiné à retenir le gaz non absorbé.

La sélénurée commence à se déposer après quelques heures, si la dissolution est alcaline et lorsque le liquide est saturé de gaz, ce qui exige cinq à six heures lorsqu'on opère sur 40^{gr} de cyanamide; on arrête le courant et on laisse reposer la dissolution pendant vingt-quatre heures. On recommence ainsi trois ou quatre fois cette opération et l'on reconnaît que la transformation est complète lorsque le liquide filtré, soumis à l'action de l'hydrogène sélénié, ne laisse rien déposer le lendemain : la dissolution a perdu alors presque complètement la propriété de mousser.

Si l'on opère en milieu légèrement acide, la sélénurée obtenue est presque blanche; elle est, au contraire, colorée en brun par les produits d'altération à l'air du sélénhydrate d'ammoniaque, si l'on a employé une solution de cyanamide légèrement alcaline.

Le produit est séparé de l'éther par filtration sur une toile et fortement pressé. Cette opération fort pénible doit être faite en plein air, et encore n'évite-t-on pas toujours ainsi l'action de l'acide sélénhydrique en excès sur les yeux et la gorge.

Pour purifier la sélénurée brute obtenue, il suffit de la dissoudre dans deux fois son poids d'eau bouillante; il se précipite un peu de sélénium en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sélénié, puis, lorsque toute odeur a disparu, le liquide filtré laisse déposer en refroidissant la sélénurée en longs prismes incolores si l'on opère à l'abri de la lumière; sans cela ils prennent rapidement une couleur rose, puis brune, due à du sélénium mis en liberté sous l'influence des rayons lumineux. Après une seconde cristallisation dans l'eau, elle est tout à fait pure. 200^{gr} de sulfo-urée, après avoir été transformés en cyanamide, ont produit 219^{gr} de sélénurée brute dont on a retiré 130^{gr} de sélénurée pure.

En admettant avec les auteurs que la sulfo-urée produit $\frac{37}{100}$ de cyanamide, on voit que ce rendement en sélénurée est très voisin de celui indiqué par l'équation suivante

$$C^2Az^2H^2 + 2HSe = C^2Az^2H^4Se^2.$$

Avant de rapporter les nombres fournis par l'analyse de ce produit, j'indiquerai ici la marche suivie pour le dosage du sélénium.

J'ai dû modifier la méthode d'Oppenheim qui consiste, comme on le sait, à transformer le composé sélénié en séléniocyanate de potassium par sa fusion avec un excès de cyanure de potassium dans un courant d'hydrogène. Ce procédé n'est pas applicable dans le cas présent, car la sélénurée donne lieu à un abondant dégagement d'hydrogène sélénié, bien avant que la température de fusion du cyanure de potassium soit atteinte. Cela a lieu même lorsqu'on additionne le cyanure d'hydrate de potasse pour abaisser son point de fusion.

On tourne cette difficulté en chauffant en tube scellé, pendant deux heures vers 200°, la sélénurée avec huit fois son poids de cyanure de potassium et 30^{cc} à 40^{cc} d'eau. Le contenu du tube est généralement coloré en brun par un peu de séléniure de potassium formé qui brunit sous l'influence de l'oxygène contenu dans le tube; dès que celui-ci est ouvert, on y introduit quelques gouttes d'une dissolution de cyanure de potassium au dixième : le liquide se décolore immédiatement et ne précipite plus de sélénium à l'air.

La liqueur filtrée est chauffée une demi-heure vers la température de l'ébullition; puis, quand elle est refroidie, on y ajoute une solution d'iode dans l'iodure de potassium, additionnée d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration jaune très faible. Trois ou quatre centimètres cubes d'une dissolution formée de 2^{gr} d'iode, 4^{gr}

d'iodure de potassium, 20^{cc} d'acide chlorhydrique et 30^{cc} d'eau suffisent, lorsqu'on opère sur 1^{gr} à $1^{gr},5$ de sélénurée; l'iode et l'iodure de potassium agissent sur le séléniure et le sélénite de potassium que la solution contient, et le liquide, additionné alors d'un excès d'acide chlorhydrique, précipite la totalité du sélénium sans qu'il se dégage d'acide sélénhydrique, comme cela arrive lorsqu'on n'ajoute pas la solution iodée.

Deux heures après, le sélénium est déposé; on filtre sur un petit tampon de verre filé ou d'amiante, contenu dans l'étranglement d'un tube effilé, et il ne reste plus qu'à terminer par un lavage à l'eau bouillante pour transformer le sélénium rouge en variété noire.

Cette méthode donne de bons résultats avec tous les dérivés de la sélénurée que j'ai analysés; elle s'appliquera probablement à la plupart des composés organiques du sélénium, trop instables pour supporter la température de fusion du cyanure de potassium.

Les résultats analytiques suivants montrent que le produit obtenu par la combinaison de la cyanamide et de l'hydrogène sélénié répond à la formule de la sélénurée

$$C^2Az^2H^4Se^2.$$

I.	Matière	$1^{gr},0025$
	Acide carbonique	0,370
	Eau	0,282
II.	Matière	0,722
	Azote recueilli	$142^{cc},5$
	Température	14°
	Pression atmosphérique	765^{mm}
III.	Matière	$0^{gr},535$
	Sélénium	0,340
IV.	Matière	0,706
	Sélénium	0,448

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^2Az^2H^4Se^2$.
C.......	10,06	»	»	»	9,72
H.......	3,12	»	»	»	3,23
Az......	»	23,36	»	»	22,67
Se......	»	»	63,55	63,45	64,37

Propriétés. — La sélénurée cristallise en prismes ou en aiguilles blanches, qui ont le même aspect que les cristaux de sulfo-urée. Elle est dépourvue d'odeur, sa saveur est amère. On ne peut la conserver à l'abri de l'air et de la lumière que lorsqu'elle est pure.

Elle est assez soluble dans l'eau qui en prend 10,70 pour 100 à 19°; l'alcool n'en dissout que 2,88 et l'éther beaucoup moins encore, soit 0,56 pour 100, ces deux derniers dissolvants pris à la température de 18°.

La sélénurée ne fond pas sans décomposition. Lorsqu'on la chauffe brusquement vers son point de fusion, elle peut cependant changer d'état en produisant un liquide jaunâtre qui se solidifie en une masse cristalline blanche n'ayant subi en apparence aucune décomposition; mais, si l'on élève peu à peu sa température pour en prendre le point de fusion, elle se liquéfie vers 200°, soit 50° environ au-dessus de la sulfo-urée, en éprouvant une transformation profonde indiquée par la coloration brune qu'elle prend. En prolongeant l'action de la chaleur, il apparaît des globules de sélénium fondu.

La sélénurée est immédiatement détruite par le permanganate de potassium légèrement acidulé par l'acide sulfurique; une fraction du sélénium passe à l'état de séléniate de potasse, mais la presque totalité se trouve précipitée en même temps que du sesquioxyde de manganèse. L'azote se retrouve, en grande partie, à l'état d'une substance très déliquescente qui reste mélangée aux sels de po-

tassium lorsqu'on évapore le liquide à sec. Cette matière n'est pas de l'urée, comme on serait porté à le croire; car, quoiqu'elle dégage abondamment de l'azote par l'hypobromite de soude, elle ne possède pas les autres caractères de cette amide.

b. — Combinaison de sélénurée et de chlorure d'argent.

La sélénurée dissout une quantité notable de chlorure d'argent vers 50° à 60°, mais la combinaison formée laisse bientôt déposer du séléniure d'argent; après quelques minutes de digestion avec un excès de chlorure d'argent, le liquide filtré précipite en refroidissant de belles aiguilles blanches, qui noircissent à une température peu élevée et laissent finalement de l'argent métallique cristallin, par calcination au rouge en présence de l'air.

Le procédé suivant permet d'obtenir plus facilement ce produit d'addition de la sélénurée; on dissout celle-ci dans quatre-vingts fois son poids d'eau à 40°, on additionne le liquide de 5^{cc} d'acide chlorhydrique par gramme de sélénurée, et dans la liqueur filtrée on ajoute un tiers d'équivalent d'azotate d'argent (calculé sur la sélénurée), dissous dans cinquante fois son poids d'eau, également vers 40°. Le chlorure d'argent, d'abord précipité, se redissout complètement et de très belles aiguilles blanches se forment au sein du liquide.

Les dosages suivants montrent que ce composé possède la formule

$$(C^2Az^2H^4Se^2)^2AgCl.$$

		gr
I.	Matière	0,789
	Acide carbonique	0,174
	Eau	0,157
II.	Matière	0,492
	Argent	0,1733

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $(C^2Az^2H^4Se^2)^2AgCl$.
C..........	6,01	»	6,16
H..........	2,21	»	2,05
Ag..........	»	27,90	27,73

En employant un grand excès de sélénurée dans cette préparation, on n'a pas pu obtenir une combinaison plus riche en sélénurée.

c. — Combinaisons de la sélénurée avec le bichlorure de mercure.

J'ai pu obtenir facilement deux combinaisons différentes formées par la sélénurée et le bichlorure de mercure. L'un de ces produits se précipite lorsqu'on filtre, après l'avoir maintenue quelques instants à une douce chaleur, une dissolution de sélénurée à 5 pour 100 additionnée de la moitié d'un équivalent de bichlorure de mercure. Il se présente en belles aiguilles blanches qui répondent, d'après mes analyses, à la formule

$$(C^2Az^2H^4Se^2)^2HgCl.$$

		gr
I.	Matière........................	0,829
	Acide carbonique..............	0,183
	Eau..........................	0,144
II.	Matière........................	0,199
	Chlorure d'argent..............	0,075

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $(C^2Az^2H^4Se^2)^2HgCl$.
C..........	6,01	»	6,29
H..........	1,93	»	2,09
Cl..........		9,29	9,30

La seconde combinaison, qui est moins riche en sélénurée, s'obtient en ajoutant à une solution tiède de sé-

lénurée à 3 pour 100 une solution de bichlorure de mercure en quantité convenable pour que les deux corps soient dans le rapport d'équivalents égaux. Il ne tarde pas à se déposer, dans la liqueur filtrée, de petites aiguilles blanches dont l'analyse a donné des nombres répondant à la combinaison

$$C^2Az^2H^4Se^2HgCl.$$

		gr
I.	Matière	0,945
	Acide carbonique	0,160
	Eau	0,152
II.	Matière	0,209
	Chlorure d'argent	0,109

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^2Az^2H^4Se^2HgCl$.
C	4,61	»	4,64
H	1,75	»	1,54
Cl	»	12,87	13,73

La sélénurée peut former des combinaisons analogues avec d'autres sels métalliques, notamment avec les sels de cuivre. Elle donne un précipité blanc avec le sulfate de cuivre; avec le bichlorure de cuivre, le composé insoluble formé est gélatineux et d'une couleur violacée.

Les sels de plomb ne semblent pas former de composés stables avec la sélénurée. L'acétate de plomb ne donne pas d'abord de précipité; mais, après quelques instants, le liquide prend une couleur noire et laisse précipiter du séléniure de plomb. Ce dernier corps se forme instantanément et en abondance avec le sous-acétate de plomb.

Avec les sels à réaction très acide comme le sulfate de peroxyde de fer, la sélénocarbamide donne presque immédiatement un précipité rouge bien cristallisé, identique à celui qu'on obtient directement avec l'acide sulfurique en présence de l'air et qui est décrit page 319.

Les combinaisons de la sélénurée avec les sels métalliques, que j'ai étudiées, possèdent les mêmes formules et des propriétés semblables à celles indiquées pour les mêmes composés obtenus avec la sulfo-urée. Il est probable que quelques-unes d'entre elles, sinon toutes, doivent être envisagées, ainsi que M. Rathke [1] vient de l'indiquer pour les combinaisons cuivriques de la sulfo-urée, comme des sels de sélénurée, dans lesquels une partie de l'hydrogène de l'amide serait remplacée par des métaux.

III.

ACTION SIMULTANÉE DES ACIDES ET DE L'OXYGÈNE SUR LA SÉLÉNURÉE.

Une dissolution concentrée de sélénurée additionnée d'acide chlorhydrique en excès et placée immédiatement dans le vide en présence de la chaux fournit de grandes lames incolores d'un aspect tout différent des cristaux de sélénurée. Ce produit, à réaction très acide et qui en possède toujours l'odeur, contient à peu près la moitié de l'acide chlorhydrique qui correspondrait au monochlorhydrate

$$C^2Az^2H^4Se^2HCl.$$

A cause de son avidité pour l'oxygène, ce chlorhydrate, peu stable et facilement dissociable, rougit immédiatement à l'air en donnant les produits dont l'étude fait l'objet de ce paragraphe. Mis en dissolution dans l'eau, il subit cette action de l'oxygène avec beaucoup plus de netteté. J'attribue à ce chlorhydrate de sélénurée la formule

$$(C^2Az^2H^4Se^2)^2HCl.$$

L'acide sulfurique ne se combine pas directement à la sélénocarbamide; on peut faire cristalliser ce corps en

---

[1] *Deutsch. Chemisch. Gesellsch.*, 1884, p. 297.

présence d'un excès d'acide sulfurique à l'abri de l'air, sans que les cristaux convenablement lavés à l'alcool retiennent d'acide.

Par contre, l'acide azotique concentré ajouté à une solution saturée de sélénurée maintenue vers 0° y détermine la formation d'un précipité cristallin blanc, très instable et qui déflagre au-dessous de 100°. Ce précipité représente probablement l'azotate de sélénurée

$$C^2Az^2H^4Se^2AzO^5HO,$$

correspondant aux nitrates d'urée et de sulfo-urée connus.

Lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution de sélénurée additionnée d'un acide, on observe bientôt la formation de produits colorés. Ces combinaisons, qui ne se forment pas avec la sulfo-urée dans les mêmes conditions, m'ont paru devoir être étudiées avec soin. Aussi, sans insister sur la série indéfinie des combinaisons qu'on peut obtenir avec les sels métalliques et la sélénurée, je décrirai avec détail l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique, sur la sélénurée en présence de l'oxygène.

a. — Action simultanée de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur la sélénurée.

1. Chlorhydrate d'oxytrisélénurée.

Ainsi qu'on vient de le dire, un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfo-urée peut être abandonné indéfiniment à l'air sans qu'on puisse observer d'oxydation.

Dans les mêmes conditions, la sélénurée peut donner deux composés différents ; le premier renferme $3^{éq}$ de sélénurée moins $2^{éq}$ d'hydrogène unis aux éléments de l'acide chlorhydrique et de l'eau, tandis que le second, qui est anhydre, renferme seulement les éléments de $2^{éq}$ de sélénurée moins $2^{éq}$ d'hydrogène unis à $2^{éq}$ d'acide chlorhy-

drique. Celui-ci résulte de l'action prolongée de l'oxygène sur le premier.

Ces deux combinaisons sont détruites par l'eau et les principaux dissolvants neutres et pour cette raison ne peuvent pas être purifiées facilement; par contre, ces dérivés de la sélénurée se conservent parfaitement lorsqu'ils sont secs. Ils sont assez bien cristallisés, peu solubles et toujours colorés.

Pour obtenir la première combinaison formée dans l'action de l'acide chlorhydrique sur la sélénurée en présence de l'air, on dissout 10^{gr} de sélénurée dans quinze fois son poids d'eau à la température ordinaire, en présence d'une goutte ou deux d'acide chlorhydrique; on ajoute ensuite 20^{cc} du même acide, et l'on filtre immédiatement le liquide dans un vase ouvert, de telle sorte que le mélange soit en contact avec l'air par une large surface : un cristallisoir d'un demi-litre convient parfaitement pour les quantités indiquées ici. On observe quelquefois un léger dépôt de sélénium une heure après la filtration, mais cela n'arrive que lorsque la sélénurée employée n'est pas pure. On doit alors filtrer de nouveau le liquide.

La dissolution prend presque immédiatement une coloration jaune et montre bientôt à sa surface des cristaux lamelleux, bruns, qui grossissent rapidement et atteignent le lendemain plusieurs millimètres de côté. Après vingt-quatre heures cette cristallisation n'augmente plus; on sépare le liquide par le filtre, et le produit, séché d'abord dans du papier buvard, est placé sous le dessiccateur à acide sulfurique.

Examiné au microscope, ce corps se montre parfaitement homogène. Pendant qu'il prend naissance l'oxygène est absorbé; on le constate en remarquant que les cristaux se forment d'abord à la surface du liquide, qu'ils recouvrent souvent d'une couche compacte; leur précipitation n'est pas due à l'évaporation du liquide, car ils se produisent

également et dans le même temps sous une cloche dont l'air est saturé d'humidité. Ils ne se forment pas lorsque la solution acide de sélénurée est enfermée dans un tube scellé rempli d'azote. Enfin, par la diminution de volume qu'éprouve l'air contenu dans une cloche à moitié pleine d'une dissolution chlorhydrique de sélénocarbamide, on reconnaît que l'absorption de l'oxygène, quoique assez lente, peut être complète.

J'ai dosé tous les éléments que contient cette matière, sauf l'oxygène, qui a été évalué par différence.

I.	Matière	$0^{gr},6475$
	Acide carbonique	0,1795
	Eau	0,1830
II.	Matière	0,7965
	Acide carbonique	0,2235
	Eau	0,217
III.	Matière	1,0595
	Azote recueilli	$169^{cc},5$
	Température	21°
	Pression atmosphérique	765^{mm}
IV.	Matière	$0^{gr},726$
	Azote recueilli	$114^{cc},0$
	Température	18°
	Pression atmosphérique	764^{mm}
V.	Matière	$0^{gr},731$
	Sélénium	0,377
VI.	Matière	0,833
	Sélénium	0,431
VII.	Matière	0,541
	Chlorure d'argent	0,339
VIII.	Matière	0,524
	Chlorure d'argent	0,332

Ces nombres donnent en centièmes :

	Trouvé.								Calculé pour $C^6Az^6H^{10}Se^6 2HCl, 2HO$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	7,56	7,65	»	»	»	»	»	»	7,86
H	3,14	3,02	»	»	»	»	»	»	3,05
Az	»	»	18,32	18,22	»	»	»	»	18,34
Se	»	»	»	»	51,57	51,74	»	»	51,75
Cl	»	»	»	»	»	»	15,48	15,65	15,48
O	Par différence de la moyenne				»	»	»	3,84	3,49

Ainsi que le montre cette formule brute, le nouveau sel obtenu contient les éléments de $3^{éq}$ de sélénurée moins $2^{éq}$ d'hydrogène; je propose le nom d'*oxytrisélénurée* pour dénommer sa base, jusqu'à ce que sa constitution soit sûrement établie : il a l'avantage de rappeler, en même temps que le nombre d'équivalents de sélénurée qui participent à sa formation, son mode de préparation par l'oxygène.

D'après cela, ce dérivé de la sélénurée prend naissance suivant l'équation très simple que voici :

$$3\,C^2Az^2H^4Se^2 + 2\,HCl + 2\,O = C^6Az^6H^{10}Se^6, 2\,HCl, 2\,HO.$$

De fait, le rendement est presque théorique.

Malgré les nombreux essais entrepris pour isoler l'oxytrisélénurée de ce chlorhydrate en faisant agir sur lui différentes bases, telles que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte et l'oxyde d'argent, je n'ai pu obtenir que les produits de sa décomposition.

Tous ces oxydes, sauf l'oxyde d'argent qui produit une décomposition plus profonde, lui enlèvent la totalité de son acide chlorhydrique en même temps qu'il se précipite du sélénium rouge. Le liquide retient en dissolution de la sélénurée et de la cyanamide.

Les carbonates alcalins et le carbonate de chaux agissent de la même manière.

J'ai pensé que cette action des alcalis, qui fournissait un moyen simple pour vérifier la formule précédente et donnait en même temps une idée de sa constitution, devait être bien établie et, après avoir reconnu que les produits que je viens de citer sont les seuls qui prennent naissance dans cette décomposition, j'ai dosé la quantité d'alcali nécessaire pour l'effectuer et j'ai pesé le sélénium précipité. Cela fait, on a eu la certitude que cette réaction répondait à l'égalité ci-dessous

$$\begin{aligned} &C^6Az^6H^{10}Se^6, 2\,HCl, 2\,HO + 2\,BaO \\ &\quad = 2\,C^2Az^2H^4Se^2 + C^2Az^2H^2 + 2\,Se + 2\,BaCl + 4\,HO. \end{aligned}$$

En effet, $5^{gr},415$ de chlorhydrate d'oxytrisélénurée pulvérisés, puis dissous dans 100^{cc} d'eau, ont été additionnés goutte à goutte de $80^{cc},5$ d'eau de baryte, dont 10^{cc} contenaient 0,2247 de BaO; la réaction du liquide devint à ce moment légèrement alcaline et le sélénium mis en liberté, qui jusque-là troublait la solution, fut précipité complètement.

Le volume d'eau de baryte employé correspond à $1^{gr},810$ de baryte anhydre, soit 33,45 pour 100 du poids du chlorhydrate décomposé, tandis que la réaction précédente exige 33,40 pour 100. La concordance est donc complète.

Le liquide séparé du sélénium et distillé dans le vide donne une eau qui précipite notablement le nitrate d'argent ammoniacal; les flocons jaunes formés sont solubles dans l'acide azotique étendu, très peu solubles dans l'ammoniaque, et déflagrent à une température peu élevée après dessiccation; ces faits suffisent pour caractériser l'argent cyanamide.

La majeure partie de la cyanamide formée qui reste mélangée à la sélénurée et au chlorure de baryum dans le résidu sec en est facilement séparée par l'éther qui n'enlève qu'une trace de sélénurée. Après ce traitement, l'alcool bouillant dissout la sélénurée du résidu; elle cristallise parfaitement pure par refroidissement.

Dans les deux dosages suivants, effectués dans le but de vérifier si la quantité de sélénium précipité répond à celle qui figure dans le second terme de la même équation, on a ajouté un léger excès d'acide chlorhydrique immédiatement après l'addition de l'eau de baryte, afin d'éviter la décomposition de la sélénurée par le milieu alcalin.

		gr
I.	Matière	0,624
	Sélénium précipité	0,115
II.	Matière	0,752
	Sélénium précipité	0,1375

	Trouvé.		Théorie pour $\frac{1}{3}$ du Se de $C^6Az^6H^{10}Se^6, 2HCl, 2HO$.
	I.	II.	
Se précipité par BaO.	18,42	18,28	17,25

C'est donc seulement le tiers du sélénium qui figure dans la molécule $C^6Az^6H^{10}Se^6, 2HCl, 2HO$ qui est précipité. Le petit excès que donne l'expérience sur la théorie provient certainement de la décomposition d'une petite quantité de sélénurée, malgré la précaution indiquée.

2. Chlorhydrate d'oxydisélénurée.

Le produit qu'on vient de décrire ne représente que le premier terme de l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur la sélénurée. Si l'on abandonne ce corps dans le liquide où il s'est précipité, il ne tarde pas à se transformer en une nouvelle substance qui diffère du chlorhydrate d'oxytrisélénurée par $1^{éq}$ de sélénurée en moins, ainsi que par l'absence des éléments de l'eau.

Pour obtenir ce second dérivé, il suffit de laisser le chlorhydrate d'oxytrisélénurée subir dans son eau mère l'action plus prolongée de l'air. Dès le lendemain, les cristaux qui avoisinent la surface ont perdu leur couleur brune; ils sont devenus jaune de soufre et, au lieu de se présenter en grandes lames, ils affectent la forme de prismes agissant fortement sur la lumière polarisée.

Après trois ou quatre jours, si l'on opère sur 10^{gr} de sélénocarbamide, la transformation est complète : il ne reste plus trace de la première combinaison et il suffit de filtrer pour obtenir le nouveau produit. Dans une opération, 20^{gr} de sélénurée ont donné 23^{gr} de cette substance.

Avant d'être soumis à l'analyse, ce composé doit être purifié, car le microscope y décèle presque toujours des grains de sélénium noir englobés dans les cristaux. A cause de leur insolubilité dans tous les dissolvants usuels et de

la décomposition qu'ils subissent lorsqu'on veut les extraire de leur solution aqueuse ou alcoolique, je craignais de ne pouvoir les purifier complètement, lorsque j'ai remarqué qu'ils se dissolvaient abondamment dans une solution d'acide chlorhydrique au dixième, maintenue à la température de 50°; en refroidissant vers 0° cette dissolution jaune filtrée, on obtient un précipité de cristaux très brillants, parfaitement transparents, et dans lesquels le microscope ne montre plus de sélénium libre.

Voici les données analytiques obtenues sur ce produit ainsi purifié :

		gr
I.	Matière	1,0395
	Acide carbonique.........	0,2816
	Eau......................	0,2234
II.	Matière	1,3013
	Acide carbonique.........	0,3533
	Eau......................	0,2871
III.	Matière	$0^{gr},844$
	Azote obtenu.............	$128^{cc},0$
	Température.............	17°
	Pression atmosphérique...	772^{mm}
IV.	Matière	$0^{gr},818$
	Azote mesuré.............	121^{cc}
	Température.............	14°
	Pression..................	762^{mm}
		gr
V.	Matière...................	0,867
	Sélénium.................	0,4405
VI.	Matière	0,847
	Sélénium.................	0,429
VII.	Matière...................	0,421
	Chlorure d'argent.........	0,367
VIII.	Matière...................	0,518
	Chlorure d'argent.........	0,4695

	Trouvé.								Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	$[C^2Az^2H^4Se^2Cl]^2$
C...	7,38	7,40	»	»	»	»	»	»	7,57
H...	2,38	2,45	»	»	»	»	»	»	2,52
Az..	»	»	17,87	17,44	»	»	»	»	17,67
Se..	»	»	»	»	51,26	50,43	»	»	49,85
Cl..	»	»	»	»	»	»	21,60	22,39	22,37

Par sa formule brute, cette matière correspond donc à un simple produit d'addition du chlore à la sélénurée; j'indiquerai plus loin les considérations qui m'engagent à doubler sa formule.

La formation de cette substance en partant du chlorhydrate d'oxytrisélénurée est facile à expliquer; elle est due à une oxydation plus avancée et qui porte sur une des molécules de sélénurée que contient le composé primitif. C'est ce phénomène qui est résumé dans l'égalité suivante

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} 2\,C^6Az^6H^{10}Se^6, 2\,HCl, 2\,HO + 2\,O + 2\,HCl \\ \quad = 3\,(C^2Az^2H^4Se^2Cl)^2 + 6\,HO, \end{array}\right.$$

équation qui, en partant de la sélénurée et en ne tenant compte que du produit final, devient

$$(2)\quad 2\,C^2Az^2H^4Se^2 + 2\,HCl + 2\,O = (C^2Az^2H^4Se^2Cl)^2 + 2\,HO.$$

J'ai pu doser la quantité d'oxygène qui est absorbé lorsque cette dernière réaction s'accomplit et le nombre obtenu la confirme de la manière la plus nette :

$0^{gr},995$ de sélénurée pure et sèche ont été placés dans un tube bouché avec 20^{cc} d'eau et 4^{cc} d'acide chlorhydrique, et ce tube a été introduit dans une éprouvette fermée [1] contenant $79^{cc},5$ d'oxygène à 12° et à la pression de $0^{m},743$.

---

[1] On ne peut opérer cette absorption en introduisant directement la sélénurée et l'acide chlorhydrique sous une cloche contenant de l'oxygène et reposant sur le mercure, car la formation des sels doubles mercuriels précédemment décrits empêche la réaction de se produire.

Trois jours après, le chlorhydrate d'oxytrisélénurée, d'abord précipité, était complètement transformé en produit jaune. Le volume d'oxygène restant était de $30^{cc},0$, la température 13° et la pression $0^{m},753$.

Ces nombres corrigés indiquent que $45^{cc},7$ ont été absorbés, soit en poids $0^{gr},0653$, tandis que la théorie montre que $0^{gr},995$ de sélénurée doivent fixer d'après l'équation précédente $0^{gr},0647$ d'oxygène.

Le produit qu'on vient de décrire, au lieu de précipiter le tiers du sélénium qu'il contient, ainsi que le fait le chlorhydrate d'oxytrisélénurée lorsqu'on le traite par une base, en laisse déposer la moitié, comme l'indique l'essai suivant :

	gr
Matière dissoute dans 50^{cc} d'eau.........	0,540
Sélénium précipité par BaO, HO........	0,148

soit 27,47 pour 100 au lieu de 24,92.

Les produits de cette décomposition sont du reste exactement les mêmes que ceux engendrés par le chlorhydrate d'oxytrisélénurée dans des conditions identiques, c'est-à-dire qu'ils se réduisent à de la cyanamide et à de la sélénurée, comme l'indique l'équation

$$(C^2Az^2H^4Se^2Cl)^2 + 2BaO$$
$$= C^2Az^2H^2 + C^2Az^2H^4Se^2 + 2Se + 2BaCl + 2HO.$$

La division que subit cette molécule en présence de tous les corps capables de saturer l'acide chlorhydrique me semble démontrer qu'elle est formée de $2^{éq}$ de sélénurée moins $2^{éq}$ d'hydrogène, le tout uni à l'hydracide ; et pour les mêmes raisons que précédemment, je donnerai à ce produit le nom de *chlorhydrate d'oxydisélénurée*.

Chloroplatinate d'oxydisélénurée.

Le chlorhydrate d'oxydisélénurée se combine avec le chlorure de platine. On obtient facilement ce chloro-

platinate, qui se présente en paillettes jaune d'or fort peu solubles, en ajoutant à une solution saturée à froid de ce produit dans l'eau un léger excès de chlorure de platine. On doit le laver immédiatement par décantation avec de l'alcool, car, pour peu qu'il séjourne dans son eau mère, il est souillé d'un produit amorphe brun rouge qui se précipite et dont on ne peut plus le séparer. Cette combinaison répond à la formule

$$(C^2Az^2H^4Se^2Cl)^2PtCl^2 + 2HO,$$

ainsi que les dosages suivants l'indiquent :

		gr
I.	Matière	0,589
	Acide carbonique	0,096
	Eau	0,117
II.	Matière	1,0105
	Platine	0,195

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$(C^2Az^2H^4Se^2Cl)^2PtCl^2, 2HO$.
C	4,44	»	4,75
H	2,09	»	1,98
Pt	»	19,29	19,54

Constitution probable des composés précédents.

Avant d'aller plus loin et d'aborder la description des combinaisons analogues obtenues par l'action de l'oxygène et de quelques autres acides sur la sélénocarbamide, j'indiquerai ici l'interprétation qui me paraît la plus simple et qui exige le moins d'hypothèses, pour expliquer la nature de ces produits, ainsi que la formation des substances qui résultent de leur dédoublement.

On fera remarquer d'abord que le chlorhydrate d'oxytrisélénurée contient l'oxygène, qui figure dans sa formule brute, à l'état d'eau et que c'est en outre un simple produit

d'addition du chlorhydrate d'oxydisélénurée avec 1éq de sélénurée. Cette interprétation me paraît mise hors de doute lorsqu'on a égard à la facilité avec laquelle l'oxygène en présence des acides agit sur ce troisième équivalent de sélénurée pour le transformer en chlorhydrate d'oxydisélénurée, comme s'il était libre conformément à l'équation (2), p. 23.

Mais ce n'est pas tout : on peut obtenir directement ce même chlorhydrate d'oxytrisélénurée en ajoutant à une solution saturée de chlorhydrate d'oxydisélénurée dans l'eau un petit excès de sélénurée également en dissolution saturée : la liqueur se colore en jaune et laisse précipiter presque immédiatement, lorsqu'on la refroidit un peu, des cristaux bruns à reflets violets qui ont été identifiés au chlorhydrate d'oxytrisélénurée, non seulement par leurs principales propriétés, notamment celle de donner du chlorhydrate d'oxydisélénurée en présence de l'air et de l'acide chlorhydrique, mais encore par la quantité de sélénium qu'ils laissent précipiter lorsqu'on sature leur dissolution par un alcali.

	gr
Matière	0,441
Sélénium précipité par BaO,HO....	0,087

soit 19,95 pour 100 au lieu de 17,25.

Il résulte de là que la formule qui exprime la constitution du chlorhydrate d'oxytrisélénurée et montre son rapport avec le dérivé plus oxydé est la suivante :

$$(C^2 Az^2 H^4 Se^2 Cl)^2 C^2 Az^2 H^4 Se^2, 2HO.$$

Cela admis, il ne reste plus qu'à donner la constitution du chlorhydrate d'oxydisélénurée qui figure dans cette formule.

Or, en ayant égard aux circonstances qui président à sa formation, on ne peut admettre que l'oxygène porte son action sur l'hydrogène de l'hydracide ; selon nous, il enlève

2ᵉᑫ d'hydrogène à 1ᵉᑫ de sélénurée pour donner de l'eau, tandis que le résidu de la sélénocarbamide $C^2Az^2H^2Se^2$, qui résulte de cette oxydation, s'unit avec 1ᵉᑫ de sélénurée pour engendrer une combinaison ayant des propriétés nettement basiques : l'oxydisélénurée

$$C^2Az^2H^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2,$$

et c'est le résultat de l'union de cette base avec 2ᵉᑫ d'acide chlorhydrique qui constitue le chlorhydrate d'oxydisélénurée, qu'on doit écrire, d'après cela,

$$C^2Az^2H^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2, 2HCl.$$

Ce sont évidemment les équivalents de sélénium qui, fonctionnant deux à deux comme des groupes quadrivalents, servent de traits d'union aux différentes parties qui constituent cette molécule.

Il est presque inutile de faire remarquer que c'est seulement la quantité de sélénium contenue dans l'équivalent de sélénurée oxydée, qui est précipitée par l'action des bases, et que, d'autre part, la cyanamide et la sélénurée doivent, d'après cette formule de constitution, être avec le sélénium les seuls produits de cette décomposition. C'est ce que l'expérience indique.

Les mêmes raisons expliquent la précipitation du tiers du sélénium que contient la molécule de chlorhydrate d'oxytrisélénurée lorsqu'on le traite par des corps qui peuvent s'emparer de son acide. Sa formule développée est donc

$$C^2Az^2H^2Se^2(C^2Az^2H^4Se^2)^2, 2HCl, 2HO.$$

Quant au groupement $C^2Az^2H^2Se^2$, la manière la plus simple de l'envisager nous semble être celle qui en ferait une sélénodicarbimide; mais, n'ayant pu l'isoler, une étude beaucoup plus approfondie du sujet permettra seule de donner quelque valeur à cette hypothèse.

Bromhydrate d'oxytrisélénurée.

L'acide bromhydrique se comporte exactement comme l'acide chlorhydrique vis-à-vis de la sélénurée. On obtient facilement le bromhydrate d'oxytrisélénurée en dissolvant 5gr de sélénurée dans 60gr d'eau froide avec une goutte d'acide bromhydrique, puis ajoutant 10cc du même acide à 50 pour 100 et abandonnant le mélange à l'air. On peut recueillir dès le lendemain le précipité formé.

J'ai effectué sur ce corps les analyses que voici :

		gr
I.	Matière	0,8785
	Acide carbonique	0,203
	Eau	0,2095
II.	Matière	0,850
	Sélénium	0,371
III.	Matière	0,4105
	Bromure d'argent	0,286

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6Az^6H^{10}Se^6, 2HBr, 2HO$.
C	6,30	»	»	6,56
H	2,64	»	»	2,55
Se	»	43,64	»	43,48
Br	»	»	29,64	29,17

Comme son congénère, ce produit précipite par la baryte le tiers du sélénium qu'il contient :

	gr
Matière	0,569
Sélénium précipité	0,090
En centièmes	15,81

Abandonné à l'air, ce bromhydrate fournit en présence de l'acide bromhydrique le composé jaune bien cristallisé. C'est le bromhydrate d'oxydisélénurée

$$C^2Az^2H^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2, 2HBr,$$

lequel laisse précipiter la moitié du sélénium qu'il contient lorsqu'on le traite par les solutions alcalines.

Iodhydrate d'oxydisélénurée.

L'acide iodhydrique, dans les mêmes conditions, ne produit pas, comme les hydracides précédents, avec la sélénurée et l'oxygène, l'iodhydrate d'oxytrisélénurée, mais c'est l'iodhydrate d'oxydisélénurée qu'on obtient d'emblée.

Toutefois, cette action est un peu plus complexe qu'elle ne paraît d'abord, car l'aspect et les propriétés des produits obtenus varient avec les quantités d'eau, d'acide et de sélénurée mises en présence.

Si l'acide n'est pas en excès, le précipité se présente en paillettes ou en prismes de couleur jaune d'or auxquels se mêlent quelques cristaux plus volumineux beaucoup plus foncés, qui ont la composition de l'iodhydrate d'oxydisélénurée. Il peut se produire aussi dans ces conditions une petite quantité d'un troisième composé peu soluble, cristallisé en fines et longues aiguilles.

Le corps en paillettes jaune d'or se forme presque exclusivement lorsqu'on met en présence 1 partie de sélénurée, 35 parties d'eau et $3\frac{1}{2}$ parties d'acide iodhydrique à 50 pour 100, mais il est toujours souillé de sélénium précipité en même temps et dont il n'a pas été possible de le séparer jusqu'ici.

Les analyses effectuées sur quelques cristaux séparés à la main ont indiqué qu'il contient un peu moins de carbone et d'hydrogène ($C = 4,4$, $H = 1,5$) que l'iodhydrate d'oxydisélénurée; mais il s'en distingue surtout par la propriété d'être décomposé immédiatement par l'eau pure en déposant du sélénium rouge.

Lorsque l'acide iodhydrique et l'eau sont en excès, c'est l'iodhydrate d'oxydisélénurée qui se produit seulement.

Pour l'obtenir, on dissout 1 partie de sélénocarbamide

dans 120 fois son poids d'eau et l'on ajoute à cette dissolution filtrée 10 parties d'acide iodhydrique à 50 pour 100. Le liquide, d'abord incolore, ne tarde pas à jaunir sous l'influence de l'air et laisse déposer après quelques heures de beaux cristaux isolés, d'apparence octaédrique, agissant fortement sur la lumière polarisée et possédant une couleur orangé foncé.

L'analyse de ce corps montre qu'il répond à la formule

$$C^2Az^2H^2Se^2\,C^2Az^2H^4Se^2, 2HI.$$

I.	Matière	0gr,634
	Acide carbonique	0,113
	Eau	0,100
II.	Matière	0,807
	Acide carbonique	0,138
	Eau	0,120
III.	Matière	0gr,880
	Azote mesuré	86cc,5
	Température	9°
	Pression atmosphérique	756mm
IV.	Matière	1gr,064
	Sélénium	0,334
V.	Matière	0,201
	Iodure d'argent (1)	0,1855

	Trouvé.					Calculé pour $C^4Az^4H^6Se^4, 2HI$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C...	4,85	4,66	»	»	»	4,80
H...	1,75	1,65	»	»	»	1,60
Az..	»	»	11,75	»	»	11,23
Se..	»	»	»	32,33	»	31,60
I....	»	»	»	»	49,87	50,75

Cet iodhydrate d'oxydisélénurée donne, comme les sels

(1) Méthode de Carius.

précédents, la moitié du sélénium qu'il contient, lorsqu'on le traite par les bases, tandis que la liqueur retient de la cyanamide, de la sélénurée et de l'iodure de baryum :

	gr
Matière........................	1,075
Sélénium précipité............	0,175

ce qui correspond à 17,06 pour 100 au lieu de 15,80.

Action simultanée de l'acide sulfurique et de l'oxygène sur la sélénurée.

Je n'ai pu obtenir le sulfate d'oxytrisélénurée, en laissant agir l'oxygène de l'air sur une dissolution de sélénurée additionnée d'acide sulfurique. Le corps obtenu se présente en cristaux de couleur rouge foncé et possède toujours une quantité d'acide sulfurique inférieure à celle qui correspondrait au sulfate d'oxytrisélénurée

$$C^6Az^6H^{10}Se^6, 2SO^3HO, 2HO.$$

C'est lorsqu'on opère en solution concentrée que le sulfate obtenu est le plus riche en acide sulfurique; il possède alors la composition du sulfate d'oxydisélénurée ayant fixé deux équivalents de sélénurée et de l'eau.

Pour le préparer, on dissout 1 partie de sélénurée dans 15 parties d'eau à la température ordinaire en présence d'une goutte d'acide sulfurique, puis on ajoute une demi-partie d'acide concentré. On filtre et, quelques minutes après, la précipitation commence. On doit recueillir le produit après cinq heures d'exposition à l'air, lorsqu'on opère sur 2^{gr} à 3^{gr} de sélénocarbamide, car si l'on tarde, le précipité se décolore et n'est plus formé que de sulfate d'oxydisélénurée.

Voici les données analytiques qui se rapportent à cette substance, desséchée en présence d'acide sulfurique :

		gr
I.	Matière	0,931
	Acide carbonique	0,261
	Eau	0,278
II.	Matière	0,330
	Acide carbonique	0,090
	Eau	0,096
III.	Matière	0,745
	Sélénium	0,383
IV.	Matière	0,388
	Sulfate de baryte	0,151
V.	Matière	0,470
	Sulfate de baryte	0,178

	Trouvé.					Calculé pour $C^8Az^8H^{14}Se^8\,2SO^4H + 2HO$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C...	7,64	7,43	»	»	»	7,92
H...	3,31	3,23	»	»	»	2,97
Se..	»	»	51,40	»	»	52,14
SO^3.	»	»	»	13,361	12,97	13,20

Le sulfate d'oxytrisélénurée

$$C^2Az^2H^2Se^2(C^2Az^2H^4Se^2)^2, 2SO^4H, 2HO$$

devrait donner à l'analyse les nombres suivants :

C	7,45
H	2,89
Se	49,06
SO^3	16,52

On voit que, quoique fort voisine de la composition précédente, celle-ci s'éloigne notablement plus des nombres obtenus pour le sélénium et l'acide sulfurique que de ceux qui correspondraient au produit de l'addition du sulfate d'oxytrisélénurée avec un équivalent de sélénurée.

Devant l'impossibilité de purifier ce corps par la cristallisation et de l'obtenir synthétiquement par le sulfate

d'oxydisélénurée et la sélénurée, à cause du peu de solubilité du premier de ces corps, il restait à voir si la quantité de sélénium précipité par les bases s'accorderait avec cette manière de voir. L'essai suivant montre que c'est bien le quart du sélénium contenu dans la molécule qui devient libre, et que la formule adoptée est celle qu'elle possède réellement :

Matière dissoute dans 600 fois son poids d'eau..	0,836 gr
Selénium précipité par NaO,HO	0,113

soit 13,51 pour 100, c'est-à-dire approximativement le quart de 52,14.

D'après cela, la formule développée de ce sulfate doit s'écrire

$$C^2Az^2H^2Se^2(C^2Az^2H^4Se^2)^3 2SO^4H, 2HO.$$

Sulfate d'oxydisélénurée.

Le sulfate rouge précédent, abandonné dans son eau mère, ne tarde pas à se décolorer et à se transformer en cristaux blancs au milieu desquels on aperçoit des grains de sélénium libre.

On peut purifier cette substance en la dissolvant vers 50° dans son eau mère étendue de son volume d'eau et en refroidissant le liquide filtré; mais on peut l'obtenir immédiatement pure en traitant le chlorhydrate ou le bromhydrate d'oxytrisélénurée par l'acide sulfurique. Cet acide réagit instantanément à froid sur ces deux sels : il se dégage de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et le liquide incolore laisse bientôt déposer de beaux cristaux nacrés qui, une fois débarrassés de l'excès d'acide par un lavage à l'alcool, possèdent la formule

$$C^2Az^2H^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2, 2SO^4H + 2HO.$$

Pour opérer cette transformation du chlorhydrate en sulfate dans les meilleures conditions, on opère de la

manière suivante : 2gr de chlorhydrate d'oxytrisélénurée bien porphyrisés sont placés sur un filtre en papier à filtration rapide, et mouillés d'un peu d'alcool; d'autre part, on porte vers la température de 50° 200cc d'alcool à 36°, additionnés de 8gr d'acide sulfurique concentré, et l'on verse cet alcool acidulé sur le chlorhydrate; celui-ci se dissout presque complètement, et la liqueur jaune pâle qui filtre laisse déposer en abondance des paillettes blanches qui sont le produit cherché. Il suffit de le laver à l'alcool.

Il a été analysé, après dessiccation sur l'acide sulfurique.

		gr
I.	Matière	0,7435
	Acide carbonique	0,174
	Eau	0,1525
II.	Matière	0,912
	Acide carbonique	0,221
	Eau	0,215
III.	Matière	0,380
	Sulfate de baryte	0,249
IV.	Matière	0,2155
	Sulfate de baryte	0,138

	Trouvé				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^4Az^4H^6Se^4, 2SO^4H, 2HO$.
C....	6,46	6,60	»	»	6,66
H....	2,30	2,61	»	»	2,77
SO^3..	»	»	22,40	21,98	22,22

Décomposé par la soude, il donne la moitié du sélénium qu'il contient.

	gr
Matière	0,5065
Sélénium précipité par NaO HO...	0,110
En centièmes	21,71
Théorie	21,94

Action du chlore, du brome et de l'iode sur la sélénurée.

Le chlore, le brome et l'iode agissent sur la sélénocarbamide en donnant les mêmes produits que ceux formés par l'oxygène et les hydracides correspondants.

Lorsqu'on traite la sélénurée en solution aqueuse saturée par un courant de chlore, en ayant soin de refroidir extérieurement le liquide avec un peu de glace, on obtient d'abord un abondant précipité de chlorhydrate d'oxytrisélénurée en cristaux brun rouge qui se transforment sous l'influence d'un excès de chlore en un précipité de chlorhydrate d'oxydisélénurée. Ce passage d'un composé dans l'autre ne s'opère pas sans une perte considérable de produit; aussi, lorsqu'on a en vue la préparation du chlorhydrate d'oxydisélénurée par ce moyen, il convient de n'opérer que sur 2^{gr} de sélénurée à la fois. Si le courant de chlore est rapide, on n'observe pas alors la formation du premier corps.

Le chlorhydrate d'oxytrisélénurée obtenu par le chlore possède toutes les propriétés de celui qu'on obtient à l'aide de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.

Pour identifier le second de ces produits avec le chlorhydrate d'oxydisélénurée, on a dosé la quantité de sélénium qu'il précipite par l'action de la baryte :

	gr
Matière	0,5045
Sélénium précipité	0,1322

soit 26,16 pour 100 au lieu de 24,92.

Le brome ajouté goutte à goutte à une solution saturée de sélénurée donne lieu exactement aux mêmes phénomènes.

J'ai analysé le bromhydrate d'oxydisélénurée ainsi obtenu :

I.	Matière	0,5580 gr
	Acide carbonique	0,115
	Eau	0,095
II.	Matière	0,220
	Bromure d'argent	0,202
III.	Matière	0,570
	Se précipité par BaO HO	0,122

	Trouvé.			Théorie pour $C^4Az^4H^6Se^4, 2HBr$.
	I.	II.	III.	
C	5,62	»	»	5,91
H	1,89	»	»	1,97
Br	»	39,06	»	39,40
$\frac{1}{2}$ de Se	»	»	21,40	19,45

L'iode en excès ajouté en poudre à une solution concentrée de sélénurée se liquéfie immédiatement, puis se dissout, et il se dépose bientôt un corps cristallin qui présente les propriétés de l'iodhydrate d'oxydisélénurée. Obtenu ainsi, il est toujours souillé de sélénium; mais, en employant l'iode en dissolution dans l'iodure de potassium, on obtient la même substance sous la forme d'un beau précipité cristallin jaune orangé et exempt de sélénium libre.

L'équation qui exprime la réaction des halogènes sur la sélénurée ne diffère de celle donnée déjà pour expliquer la production de ces composés par les hydracides et l'oxygène, que parce que c'est le chlore qui enlève deux équivalents d'hydrogène à un équivalent de sélénurée, ainsi que le faisait l'oxygène; en même temps, l'acide chlorhydrique formé reste uni à la molécule modifiée.

C'est ce qui est exprimé par la réaction

$$2C^2Az^2H^4Se^2 + 2Cl = C^2Az^2H^2Se^2, C^2Az^2H^4Se^2, 2HCl.$$

Le chlorhydrate d'oxydisélénurée se formant ainsi en

présence d'un excès de sélénurée en fixe un équivalent ainsi que deux équivalents d'eau pour donner, comme précédemment, le chlorhydrate d'oxytrisélénurée.

Les dérivés de la sulfo-urée qui correspondent aux chlorhydrate et bromhydrate d'oxydisélénurée sont connus. Ils ont été obtenus par M. Claus [1] en traitant la sulfocarbamide par le chlore et le brome. Ce savant considère ces substances comme de simples produits d'addition des halogènes avec la sulfo-urée.

M. Rathke [2] a obtenu le chlorhydrate et le sulfate dérivés de la même amide sulfurée, au moment même où je m'occupais de ces recherches, en traitant la sulfo-urée par le bichlorure et le sulfate de cuivre. Le premier, il a envisagé ces substances comme les chlorhydrate et sulfate d'une base dont il ne donne pas du reste la constitution, son Mémoire ayant un autre but. Les expériences rapportées précédemment sur la formation de corps d'une constitution analogue, mais dérivés de la sélénurée par oxydation, donnent pleinement raison à la manière de voir de ce chimiste.

On voit, en résumé, que la sélénurée se distingue de la sulfocarbamide, non seulement par une moindre stabilité, ce qui était à prévoir, mais encore par la faculté que présentent quelques-uns de ses dérivés d'engendrer des produits d'addition qui ne paraissent pas exister pour les mêmes produits obtenus à l'aide de la sulfo-urée.

---

(1) *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 235; 1874.
(2) *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, p. 297; 1884.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE SUR LES SÉLÉNIOCYANATES ALCALINS.

HISTORIQUE.

L'action du chlore sur le séléniocyanate de potassium a déjà fait l'objet d'un travail de MM. O. Kypke et J. Neger, il y a plus de vingt ans, et il n'a rien été publié depuis cette époque (1) sur ce sujet.

L'absence de toute indication sur les résultats consignés dans cette Note, dans la plupart des Ouvrages classiques, m'engage à donner ici un extrait du Mémoire de ces auteurs, afin de pouvoir montrer sur quels points les résultats de leurs expériences diffèrent de ceux que j'ai obtenus.

MM. Kypke et Neger indiquent que, en faisant agir le chlore sur une solution aqueuse moyennement concentrée de séléniocyanate de potassium, on observe une coloration rouge suivie bientôt de la précipitation d'un corps bien cristallisé se présentant sous la forme de prismes à reflets rouges. Sous l'influence d'une plus grande quantité de chlore, ce corps rouge se transforme en une matière cristalline jaune et, pendant que ces réactions s'opèrent, il se dégage du chlorure de cyanogène.

Ces deux produits, le corps rouge et le corps jaune, sont détruits complètement par un excès de chlore avec mise en liberté de sélénium.

Le corps rouge est décrit comme un produit déliquescent décomposable par l'eau et l'acide chlorhydrique. L'acide azotique le transforme dans le second composé ou corps jaune; la soude, l'ammoniaque et le cyanure de potassium le dissolvent complètement. L'éther et l'alcool aqueux le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, n. série, t. XXXIX, p. 207.

dissolvent, puis le laissent cristalliser en beaux prismes rouges à éclat chatoyant bleu.

Le produit jaune, donné dans le Mémoire de MM. Kypke et Neger comme résultant de l'oxydation du corps rouge, est très altérable à l'air humide et décomposé comme le précédent par l'acide chlorhydrique avec séparation de sélénium. Les acides sulfurique et azotique concentrés le dissolvent. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, mais ceux-ci laissent déposer bientôt une poudre rouge qui noircit rapidement; la solution éthérée concentrée se transforme brusquement lorsqu'on la chauffe; il se dégage de l'acide cyanhydrique, et l'on obtient par évaporation une masse rouge cristalline identique au corps rouge précédemment décrit. Pour les auteurs, l'identité de ce deuxième corps rouge avec le premier est démontrée par ce fait qu'il reproduit le corps jaune lorsqu'on le traite par le chlore.

Le corps jaune chauffé fond vers 130°, en dégageant des vapeurs blanches qui se condensent en lamelles rhombiques, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; les auteurs considèrent cette substance sublimée comme du séléniure de carbone.

Enfin MM. Kypke et Neger, sans donner la composition de ces substances, envisagent le corps rouge comme le produit correspondant au pseudo-sulfocyanogène et étant par conséquent le perséléniocyanogène, tandis que la substance jaune serait l'acide perséléniocyanique.

En étudiant l'action du chlore sur la sélénurée et son isomère le séléniocyanate d'ammonium, j'ai obtenu avec ce dernier les mêmes composés que ceux qui viennent d'être indiqués, et j'en avais presque complètement terminé l'étude lorsque j'eus connaissance du Mémoire de MM. Kypke et Neger. Je reconnus qu'en outre d'une confusion dans laquelle ils étaient tombés, à cause de l'analogie de couleur de deux corps rouges entièrement différents et qu'ils décrivent comme un produit unique, les conclu-

sions résultant de mes expériences étaient fort différentes de celles données par ces chimistes; je repris alors complètement ce travail en opérant sur le séléniocyanate de potassium, et ce n'est qu'après avoir répété les analyses et les expériences un grand nombre de fois que j'ai cru devoir les publier.

I.

ACTION DU CHLORE SUR LE SÉLÉNIOCYANATE DE POTASSIUM.

a. — Préparation du trisélénïure de cyanogène ou séléniocyanate de sélénium.

Le séléniocyanate de potassium en dissolution dans l'eau est attaqué immédiatement à froid par le chlore; en opérant avec une dissolution moyennement étendue, soit à 10 pour 100, les premières bulles de chlore y déterminent une coloration rouge, puis la formation d'un précipité formé de cristaux rouge de rubis qui sont ultérieurement transformés en un corps jaune par excès du métalloïde. Mais l'action du chlore est trop vive pour que l'on puisse obtenir ainsi sans précautions ces deux produits à l'état de pureté. Ils sont en effet décomposés en grande partie par l'élévation de température qui résulte de la réaction; pour la modérer et éviter cette décomposition, j'opère de la manière suivante :

La dissolution de séléniocyanate, au dixième, est placée dans un ballon fermé par un bouchon percé de deux trous; dans le premier passe un tube en communication avec une trompe à eau et par le second arrive un tube dont la partie inférieure s'arrête à quelques centimètres au-dessus de la surface du liquide. Ce dernier tube communique avec l'atmosphère d'un flacon bouché contenant de l'eau à moitié saturée de chlore, tandis qu'un tube communiquant avec l'air plonge jusqu'au fond de ce flacon. L'air aspiré se charge de chlore en quantité minime, et, si l'on a

soin d'agiter fréquemment le ballon contenant la dissolution de séléniocyanate, le chlore agit avec assez de lenteur pour que les produits obtenus soient exempts de sélénium libre provenant de réactions secondaires. Il est bon de refroidir le ballon à l'aide d'un courant d'eau.

Dès que le chlore arrive au contact du liquide, sa surface se recouvre d'un précipité rouge qui devient presque immédiatement jaune; par l'agitation ce précipité jaune redevient rouge sous l'influence de l'excès de séléniocyanate de potassium en dissolution et il se forme au fond du vase un dépôt cristallisé d'un rouge vif. Lorsqu'on prolonge l'action du chlore, on voit ce précipité se décolorer peu à peu, ainsi que la dissolution surnageante, et, en agitant presque continuellement le liquide, on arrive à transformer complètement le composé rouge, sans qu'il se produise de dépôt de sélénium, en une substance d'un beau jaune pâle se présentant en paillettes cristallisées très brillantes. La réaction est terminée lorsque le liquide surnageant les cristaux cesse de donner un précipité de sélénium par l'addition d'acide chlorhydrique.

Au lieu de commencer l'exposé de ces recherches par l'étude du corps rouge formé en premier lieu, je crois qu'il est préférable, pour la clarté de cette description, d'étudier d'abord le composé jaune formé ultérieurement, car, la nature de cette dernière substance étant connue, on en déduit facilement celle de la première. Après filtration et forte pression dans du papier buvard, ce corps est presque pur ([1]). Pour le purifier complètement, il suffit de le faire cristalliser dans le chloroforme après l'avoir desséché sous le dessiccateur à acide sulfurique. Ce dissolvant en prend une quantité notable vers la température de l'ébullition et le laisse déposer par le refroidissement. Même lorsqu'on

---

([1]) Un échantillon non purifié par cristallisation dans le chloroforme ne contenait que 0,38 pour 100 de chlorure de potassium comme élément étranger.

ne maintient que quelques minutes l'ébullition du chloroforme, on n'évite pas la décomposition d'une fraction du produit, accompagnée d'un dépôt de sélénium, mais, dès que le liquide est filtré, cette altération ne continue pas et les cristaux obtenus sont parfaitement purs.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

I.	Matière	0,7205 gr
	Acide carbonique	0,2155
	Eau	0,003
II.	Matière	0,621
	Azote recueilli	54cc,5
	Température	20°
	Pression atmosphérique	762mm

On peut doser le sélénium contenu dans cette substance en la dissolvant dans le cyanure de potassium en solution moyennement concentrée et à une douce chaleur, suivant la méthode d'Oppenheim; mais la précipitation du sélénium n'est pas complète lorsqu'on sature par l'acide chlorhydrique le liquide obtenu, car une partie du sélénium passe à l'état de sélénite de potasse pendant l'attaque, et il faut faire passer dans la liqueur bouillante un courant prolongé d'acide sulfureux pour en obtenir la précipitation totale.

III.	Matière	0,909 gr
	Sélénium	0,7405
IV.	Matière	0,617
	Sélénium	0,505

Ces différents résultats traduits en centièmes conduisent à la formule C^2AzSe^3.

	Trouvé.				Calculé pour C^2AzSe^3.
	I.	II.	III.	IV.	
C	8,15	»	»	»	8,30
Az	»	10,06	»	»	9,69
Se	»	»	81,46	81,84	82,00

Ainsi que le montrent ces nombres, le composé jaune, que le chlore précipite d'une dissolution de séléniocyanate de potassium, ne contient pas d'hydrogène et répond à la formule d'un triséléniure de cyanogène inconnu jusqu'ici et non à celle de l'acide perséléniocyanique, qui serait $C^4Az^2H^2Se^6$. On peut s'étonner de ce que MM. Kypke et Neger, qui paraissent s'être laissé guider seulement par l'analogie pour établir les conclusions de leur Mémoire, aient pris ce composé pour de l'acide perséléniocyanique; car si le chlore agissait sur le séléniocyanate de potassium de la même manière que sur le sulfocyanate, c'est du perséléniocyanogène qui prendrait naissance dans cette réaction, puisque avec le second produit c'est du persulfocyanogène qui est précipité, ainsi que l'ont établi les travaux devenus classiques de Laurent et Gerhardt (1), Voelckel (2) et Linnemann (3).

On voit que ce n'est ni l'un ni l'autre de ces corps que j'ai obtenu, mais le séléniure de cyanogène correspondant au radical sulfuré que Berzélius admettait dans l'acide persulfocyanique et qu'il nommait le *xantan* (4). Ce composé sulfuré a, du reste, été obtenu par M. Schneider parmi les composés produits dans l'action du chlorure de soufre sur le cyanure d'argent (5).

Propriétés et réactions. — Ce séléniure de cyanogène se dépose en paillettes jaunes très brillantes lorsqu'on le fait cristalliser dans le chloroforme, mais il affecte la forme d'aiguilles lorsqu'il se produit au sein de l'eau. Son meilleur dissolvant est le chloroforme bouillant; à froid, il y est beaucoup moins soluble et ce solvant n'en prend alors

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 98.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIX, p. 127.
(3) *Ibid.*, t. CXX, p. 36.
(4) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. I, p. 792.
(5) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXII, p 187, 210, et *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, p. 541; 1885.

qu'environ 0,2 pour 100. Il n'est guère plus soluble à froid dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Ces solutions éthérées ou alcooliques se décomposent rapidement en laissant déposer du sélénium.

Action de l'eau. — Inaltérable dans l'air sec, il est rapidement décomposé par l'air humide. Mis en suspension dans l'eau pure à froid, car il y est presque insoluble, il éprouve la même décomposition et se colore d'abord en rouge par suite d'un dépôt de sélénium qui passe bientôt à la modification noire, tandis qu'il reste en dissolution de l'acide cyanhydrique, de l'acide sélénieux et une trace de sélénite d'ammonium. Lorsque cette décomposition, qui n'est complète qu'après plusieurs jours, est achevée, le dépôt noir est constitué par du sélénium pur.

L'eau bouillante agit presque instantanément de la même manière et, dans les deux cas, cette réaction est exprimée par l'équation

$$2\,C^2AzSe^3 + 2\,HO = 2\,C^2AzH + SeO^2 + 5\,Se.$$

La quantité de sélénium précipité concorde en effet presque exactement avec la théorie, ainsi que le montre le dosage suivant :

Matière	1,022 gr
Se précipité dans l'eau bouillante	0,698

ce qui correspond à 68,29 pour 100, tandis que l'équation précédente indique 68,34.

L'ammoniaque formée en même temps et qu'on retrouve à l'état de sélénite dans le liquide résulte d'une réaction secondaire sur l'acide cyanhydrique.

Constitution de ce séléniure de cyanogène. — Deux hypothèses seulement se présentent pour expliquer la constitution de cette combinaison cyanogénée du sélénium : on peut d'abord la considérer comme un simple cyanure analogue aux sous-chlorure et sous-bromure de sélénium connus Se^2Cl et Se^2Br.

La décomposition qu'il éprouve par l'eau cadre en effet avec cette vue, car l'équation suivante, qui exprime la transformation que subit le sous-chlorure de sélénium dans ce cas,

$$2\,Se^2Cl + 2HO = 2HCl + SeO^2 + Se,$$

est entièrement comparable à celle qu'on vient d'établir précédemment.

Mais, en second lieu, sa composition permet de le ranger aussi dans la série de ces composés si remarquables formés par la combinaison de deux corps électro-négatifs, qui ont été découverts par M. Schützenberger et dont quelques termes plus voisins du sujet qui m'occupe ont été préparés pour la première fois par M. Miquel ([1]). En un mot, sa composition répond aussi à celle d'un séléniocyanate de sélénium analogue aux sulfocyanates de silicium, de phosphore et d'arsenic étudiés par M. Miquel. Or, la décomposition par l'eau froide devrait donner de l'acide séléniocyanique, de l'acide sélénieux et du sélénium, si cette dernière constitution est celle qu'on doit adopter, car les sulfocyanates de métalloïdes se comportent ainsi et la décomposition du séléniocyanate de sélénium devrait s'accomplir suivant l'équation

$$2\,C^2AzSeSe^2 + 2HO = 2\,C^2AzHSe^2 + SeO^2 + Se,$$

tout à fait parallèle à celle du sulfocyanate de silicium, par exemple

$$(C^2AzS^2)^2\,Si + 2HO = 2\,C^2AzHS^2 + SiO^2.$$

Quoique je n'aie jamais pu observer la formation d'acide séléniocyanique dans la décomposition de ce séléniure de cyanogène par l'eau à froid, on ne saurait rejeter, en se basant sur cette réaction, la seconde manière d'envisager la constitution de ce composé, sachant que l'acide sélénio-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 341.

cyanique est immédiatement décomposé par les acides en sélénium et acide cyanhydrique; la formation simultanée d'acide sélénieux devait masquer la décomposition qu'il fallait mettre en évidence pour vérifier cette manière de voir. C'est pour cela qu'on a opéré cette réaction en milieu maintenu neutre par un petit excès de carbonate de chaux : en même temps que du sélénium et du sélénite de chaux sont précipités, il se forme du séléniocyanate de calcium qu'on retrouve en abondance dans la liqueur.

Les nombres suivants, quoique éloignés de plusieurs centièmes de ceux auxquels conduit la théorie, permettent d'établir cependant que cette décomposition répond sensiblement à l'équation

$$2\,C^2AzSe^3 + 3\,CaO, CO^2$$
$$= 2\,C^2AzCaSe^2 + CaO, SeO^2 + Se + 3\,CO^2.$$

Après trois jours de contact avec du carbonate de chaux et de l'eau, 1gr,7605 de matière a donné 0,3522 de sélénium précipité, tandis qu'on a retrouvé 0,8347 de sélénium à l'état de séléniocyanate de calcium en dissolution.

Ces deux nombres donnent en centièmes :

1° Sélénium précipité........................	20,00
2° Se du séléniocyanate de calcium..........	47,41
	67,41

tandis que l'équation précédente devrait donner

1° Se précipité....................	13,66
2° Se de $C^2AzCaSe^2$.............	54,64
	68,30

Ces différences sont dues vraisemblablement à l'instabilité du séléniocyanate de calcium eu égard à la longue durée de l'expérience; les six centièmes qui font défaut pour le second nombre ayant surchargé le premier, la quantité

totale de sélénium non oxydé répond presque exactement à la théorie ([1]).

Ces faits me semblent suffisants pour établir que ce composé cyanogéné jaune doit être considéré comme du séléniocyanate de sélénium ou l'anhydride d'un acide perséléniocyanique encore inconnu et qui répondrait à la formule C^2AzHSe^4, car on ne saurait invoquer, dans le cas de la décomposition par l'eau en présence du calcaire, la formation du séléniocyanate de calcium comme résultant d'une réaction secondaire du cyanure de calcium sur le sélénium précipité d'abord, puisque l'acide prussique n'attaque pas le carbonate de chaux.

Dans la suite de ce Mémoire, on verra que d'autres faits viennent à l'appui de cette constitution; aussi j'adopterai dès à présent le nom de *séléniocyanate de sélénium* pour désigner ce composé.

Action des alcalis. — La décomposition que subit le séléniocyanate de sélénium par la soude, la potasse ou l'ammoniaque aidées d'une douce chaleur se déduit facilement des faits précédents; suivant une réaction entièrement parallèle à la précédente, il se précipite $1^{éq}$ de sélénium et il reste en dissolution $2^{éq}$ de séléniocyanate du métal alcalin, ainsi que $1^{éq}$ du sélénite correspondant. Avec une lessive concentrée employée en excès, le sélénium n'est pas précipité; il passe à l'état de sélénite et de séléniure.

b. — Action de la chaleur sur le séléniocyanate de sélénium; préparation du monoséléniure de cyanogène.

On sait que l'analogie que présentent entre eux le soufre et le sélénium ne se poursuit pas vis-à-vis de leur action sur

([1]) Cette réaction convient parfaitement à la préparation des séléniocyanates solubles des métaux dont les sélénites sont insolubles dans l'eau ou dans l'alcool.

le carbone au rouge. L'existence du séléniure de carbone, quoique admise par la plupart des auteurs, a besoin d'être confirmée et, dans tous les cas, ce composé n'a point été encore obtenu isolé. Berzélius, le premier, a indiqué que cette combinaison prenait probablement naissance dans la calcination du ferrocyanure de potassium avec un excès de sélénium. M. Rathke a démontré que la petite quantité de gaz combustible qui se dégage pendant cette calcination n'est pas du séléniure de carbone, mais seulement du cyanogène. D'après le même chimiste, le séléniure de carbone se forme lorsqu'on fait réagir au rouge sombre le tétrachlorure de carbone humide sur le séléniure de phosphore, mais la quantité de produit obtenue ainsi est si faible qu'il n'a pas été possible de l'isoler du chlorure de carbone avec lequel il reste mélangé, et M. Rathke a admis sa présence dans le liquide complexe obtenu, à cause du précipité de sélénioxanthate de potasse qu'y forme la potasse alcoolique.

Dans le Mémoire précédemment cité, MM. Kypke et Neger pensent que le sublimé produit par l'action de la chaleur sur leur composé jaune, qui est du séléniocyanate de sélénium, est du séléniure de carbone. J'ai pensé que ce fait était assez intéressant pour être vérifié; et quoique le rendement soit faible, j'en ai préparé suffisamment pour en faire l'analyse.

Lorsqu'on chauffe le séléniocyanate de sélénium, il fond vers 130° en éprouvant une décomposition sensible indiquée par la coloration brune qu'il prend; maintenu quelques instants à cette température, il se décompose brusquement avec une légère déflagration et il reste dans le matras une matière brune sur laquelle on reviendra plus loin. Lorsque cette décomposition brusque s'est opérée, la quantité de produit sublimé est insignifiante.

Mais, sous l'action ménagée de la chaleur dans le vide, le séléniocyanate de sélénium peut subir une décomposition

moins profonde : il donne dans les parties froides du vase un sublimé très bien cristallisé, très réfringent, incolore ou à peine jaunâtre.

Pour l'obtenir dans les meilleures conditions, on chauffe vers 108° au bain d'eau salée le séléniocyanate de sélénium parfaitement sec contenu dans un matras d'essayeur en communication avec une trompe de Schlœsing; il faut prolonger l'expérience pendant vingt heures environ pour arriver à la production maximum en opérant sur 10^{gr}. Il ne se dégage en même temps qu'une trace de cyanogène, c'est-à-dire 15 à 20^{cc}.

Ce produit sublimé est toujours souillé par quelques centièmes d'une substance jaune qui est du séléniocyanate échappé à la décomposition et entraîné. On le purifie complètement en le sublimant une seconde fois dans le vide à la température de 40°-45°. Après qu'il a été détaché du verre auquel il adhère fortement, on doit le conserver dans un flacon parfaitement sec, ou mieux dans un tube qu'on scelle après y avoir fait le vide. Le rendement atteint près de 30 pour 100.

Ce corps est le monoséléniure de cyanogène

$$C^2AzSe,$$

comme on peut s'en convaincre par l'inspection des résultats analytiques suivants :

		gr
I.	Matière	0,871
	Acide carbonique	0,583
	Eau	0,008
II.	Matière	0,863
	Acide carbonique	0,570
	Eau	0,004
III.	Matière	0,374
	Azote obtenu	70^{cc},0
	Température	21°
	Pression	761^{mm}

IV. Matière .... $1^{gr},0795$
Sélénium [1] .... $0^{gr},6385$

	Trouvé.				Calculé pour C^2AzSe.
	I.	II.	III.	IV.	
C...	18,25	18,01	»	»	18,32
Az..	»	»	21,32	»	21,37
Se..	»	»	»	59,32	60,30

C'est la substance déjà obtenue par M. Linnemann [2] en faisant réagir l'iodure de cyanogène sur le séléniocyanate d'argent; elle n'avait pas encore été analysée.

La réaction principale qui préside à la décomposition du séléniocyanate de sélénium par la chaleur peut être exprimée par la réaction suivante

$$C^2AzSe^3 = C^2AzSe + 2Se,$$

mais en réalité elle est plus complexe, car une partie notable de l'azote et du carbone demeure dans le résidu fixe à l'état de produits condensés probablement assez nombreux, que je n'ai pas pu encore isoler, mais avec lesquels j'ai obtenu une matière qui me semble être le perséléniocyanogène non encore décrit. Je résumerai donc en quelques mots les expériences que j'ai entreprises sur ce point, quoiqu'elles soient inachevées.

Examen du résidu fixe. Formation probable de perséléniocyanogène.

La matière non sublimée qui reste dans le matras est une poudre brune qui ne cède rien au chloroforme ni aux autres dissolvants neutres; elle se dissout entièrement dans la potasse concentrée en formant un peu de sélé-

---

(1) Précipité par l'acide sulfureux dans la dissolution azotique du produit.

(2) *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXX, p. 47.

niocyanate de potassium; mais le dégagement abondant d'ammoniaque qu'elle produit avec la chaux sodée montre qu'elle est encore riche en azote. Traitée par l'acide azotique concentré, elle se dissout en grande partie comme le fait le sélénium et elle laisse pour résidu quelques millièmes d'une belle matière de couleur orangée dont les propriétés rappellent celles du persulfocyanogène : elle est amorphe, se dissout complètement dans l'acide sulfurique concentré et se reprécipite lorsqu'on étend d'eau.

La composition de cette matière varie très notablement avec la concentration de l'acide employé et suivant qu'on a opéré à froid ou à chaud.

Un produit préparé par l'acide nitrique froid laissé en contact pendant vingt-quatre heures contenait après lavage et dessiccation à 110°

C...........	14,84
H...........	1,14

tandis que celui obtenu en attaquant à chaud le même résidu jusqu'à cessation presque complète de dégagement gazeux a donné

C...........	10,06
H...........	0,91

Cette différence indique que la matière primitive contient un produit plus riche en carbone et plus attaquable par l'acide nitrique.

J'ai obtenu un meilleur résultat en supprimant l'action de l'acide azotique. Le résidu de la décomposition pyrogénée du séléniocyanate de sélénium est mis en contact pendant vingt-quatre heures avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. Celui-ci se colore fortement en rouge brun; on filtre sur un tampon de verre [1] et le liquide

[1] Cette filtration, qui demande une quinzaine de jours, doit s'effectuer sous une cloche afin de mettre l'acide sulfurique à l'abri de l'humidité atmosphérique.

limpide obtenu précipite par l'eau des flocons brun rouge qui, séchés à 110°, possèdent une composition voisine de celle du perséléniocyanogène :

Matière	0,4401
Acide carbonique	0,1773
Eau	0,0247

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Az^3HSe^6$.
C	10,98	11,39
H	0,62	0,31

L'état amorphe de ce corps, sa solubilité dans l'acide sulfurique, ainsi que sa résistance relative vis-à-vis de l'acide nitrique bouillant, jointes à sa composition, me paraissent démontrer que, quoique non suffisamment purifié, c'est bien du perséléniocyanogène. Cependant, tout en le considérant comme tel, je ne me dissimule pas que de nouvelles recherches sont nécessaires pour établir définitivement sa nature, et les quelques faits que je viens de rappeler ne doivent être considérés que comme les préliminaires d'un travail spécial que je compte entreprendre sur ce point dès que j'aurai pu réunir quelques grammes de matière.

Propriétés et réactions du monoséléniure de cyanogène.

Le monoséléniure de cyanogène cristallise en belles lames très réfringentes qui s'écrasent et deviennent opaques par la moindre pression ; il possède une odeur forte rappelant celle de l'iodure de cyanogène et provoque l'éternuement. Très soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool, il ne se dissout que fort peu à froid dans le chloroforme et le sulfure de carbone.

Action de l'eau. — A la température de l'ébullition

la décomposition de ce corps par l'eau est presque instantanée; il se dégage de l'acide cyanhydrique, du sélénium se précipite et il reste de l'acide sélénieux en dissolution conformément à l'équation

$$2\,C^2AzSe + 2\,HO = 2\,C^2AzH + SeO^2 + Se.$$

En effet, $0^{gr},694$ de monoséléniure de cyanogène a laissé précipiter par l'ébullition avec de l'eau jusqu'à cessation de l'odeur d'acide prussique, 0,214 de sélénium, soit 30,83 pour 100 au lieu de 30,15.

L'humidité atmosphérique altère très rapidement l'anhydride séléniocyanique : il se colore en rouge, puis en noir, par le sélénium mis en liberté. Cette coloration, qui est l'indice d'une destruction totale, ne s'observe pas lorsque le produit est mis en présence d'un excès d'eau; et comme cette décomposition permet seule d'expliquer la suite des phénomènes qu'il me reste à décrire, je la résumerai en quelques mots.

Si l'on fait dissoudre le monoséléniure de cyanogène dans quinze fois son poids d'eau, la solution d'abord incolore ne tarde pas à jaunir, et vingt-quatre heures après elle laisse déposer des aiguilles jaunes. Pendant que cette transformation s'effectue, il se dégage de l'acide carbonique accompagné d'une trace d'acide cyanhydrique.

Le corps qui cristallise en aiguilles jaunes m'a présenté toutes les propriétés du séléniocyanate de sélénium; du reste, la combustion que j'en ai opérée, ainsi que la décomposition par l'eau, ne laissent aucun doute sur ce point :

Matière....................	0,593
Acide carbonique.........	0,1775
Eau......................	0,008

soit 8,16 pour 100 de carbone, tandis que C^2AzSe^3 veut 8,30.

D'autre part, 0,187 de ce même produit a donné par l'ébullition avec l'eau 0,1255 de sélénium, c'est-à-dire

67,11 pour 100 au lieu de 68,34, ainsi qu'on l'a indiqué précédemment.

Le liquide séparé du triséléniure de cyanogène est très acide; il contient du séléniocyanate d'ammonium qui est décelé par l'abondant précipité de sélénium formé par l'acide chlorhydrique. L'acétate de plomb y détermine un volumineux précipité formé d'un mélange de séléniocyanate, de sélénite et de cyanure de plomb; on en sépare aisément le cyanure par l'acide acétique étendu qui dissout très peu de séléniocyanate et de sélénite de plomb, tandis que par l'eau bouillante le séléniocyanate est séparé du sélénite fort peu soluble.

En résumé, l'action de l'eau sur le monoséléniure de cyanogène produit du séléniocyanate de sélénium, du séléniocyanate et du cyanhydrate d'ammonium, ainsi que les acides cyanhydrique, sélénieux et carbonique.

La formation de ces différents composés est indiquée par les équations suivantes :

$$(1) \quad 3C^2AzSe + 4HO = C^2AzSe^3 + C^2AzAzH^4 + 2CO^2,$$

$$(2) \quad 2C^2AzSe + 4HO = C^2AzAzH^4Se^2 + 2CO^2,$$

$$(3) \quad 5C^2AzSe + 4HO = C^2AzSe^3 + 4C^2AzH + 2SeO^2.$$

On voit par là que la décomposition à 100° s'effectue seulement suivant l'équation (3); car, le séléniocyanate de sélénium donnant $1^{\text{éq}}$ d'acide sélénieux pour $5^{\text{éq}}$ de sélénium précipité, il se trouve en définitive que le monoséléniure doit donner la moitié du sélénium qu'il contient à l'état d'acide sélénieux lorsqu'on le fait bouillir avec l'eau, ce qui est conforme à l'équation de la page 44.

Dans son Mémoire sur le sulfure de cyanogène [1], M. Linnemann rapporte que cette substance mise en solu-

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXX, p. 36.

tion dans l'eau se décompose rapidement en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone comme produits gazeux, tandis qu'il reste en dissolution de l'acide sulfocyanique, du sulfocyanate, du cyanhydrate et du sulfate d'ammonium, mais qu'en outre il se précipite un corps jaune ressemblant au persulfocyanogène, quoique en différant par la nature du résidu qu'il laisse lorsqu'on le calcine légèrement; car, tandis que le persulfocyanogène laisse un résidu d'une couleur jaune de mellon, le produit obtenu par l'action de l'eau sur le monosulfure de cyanogène donne un résidu brun rouge. Il me paraît fort probable que le composé jaune ainsi précipité est du trisulfure de cyanogène ou sulfocyanate de soufre.

II.

SÉLÉNIOCYANATE DOUBLE DE SÉLÉNIUM ET DE POTASSIUM.

Après qu'il était démontré que le composé jaune produit par l'action d'un excès de chlore sur le séléniocyanate de potassium ne répondait pas à l'acide perséléniocyanique, il devenait extrêmement probable que le composé rouge qui prend naissance au commencement de la réaction n'était pas du perséléniocyanogène. C'est ce qu'on put reconnaître immédiatement, car ce précipité laisse plus du dixième de son poids de sélénite de potassium lorsqu'on le calcine à l'air. D'autre part, en envisageant le précipité jaune comme du séléniocyanate de sélénium, on devait s'attendre, si cette vue est exacte, à le voir entrer en combinaison avec d'autres séléniocyanates, ainsi que cela se présente dans la série parallèle des composés du soufre, où le nombre des sulfocyanates doubles connus est fort considérable.

Le premier produit rouge obtenu par MM. Kypke et Neger n'est en effet autre chose que la combinaison du sé-

léniocyanate de sélénium avec le séléniocyanate de potassium, ainsi que l'établissent les résultats analytiques rapportés plus loin. En suivant la méthode que j'ai indiquée pour la préparation du séléniocyanate de sélénium, on peut obtenir ce produit rouge dans un état de pureté suffisant. Pour cela on doit suspendre l'action du chlore lorsque, par l'agitation du liquide, la transformation du précipité jaune en corps rouge ne s'effectue plus que lentement; avec un peu d'habitude, surtout lorsqu'on ne cherche pas à obtenir le maximum de rendement, on peut préparer ce sel double tout à fait exempt de séléniocyanate de sélénium en excès.

On peut encore le préparer en transformant par le chlore les deux tiers d'une dissolution de séléniocyanate de potassium, après quoi l'on ajoute le tiers de la solution primitive inaltérée.

Le produit obtenu dans les deux cas ne peut être purifié après séparation du liquide que par expression dans du papier à filtre, car il ne présente quelque stabilité que tant qu'il se trouve dans le liquide où il s'est formé ou lorsqu'il est sec. Tous les dissolvants usuels le décomposent. C'est pour l'obtenir aussi pur que possible qu'on a employé à sa préparation une dissolution de séléniocyanate à 10 pour 100; les essais qu'on a tentés pour l'obtenir avec une solution plus étendue ont montré que cette préparation devient alors impossible : le corps étant décomposé au fur et à mesure de sa formation, on n'obtient que du sélénium en flocons rouges. La petite quantité d'eau mère qui reste interposée après une forte pression n'influence pas sensiblement les résultats analytiques.

Après dessiccation en présence d'acide sulfurique, ce produit répond à la formule

$$C^6Az^3KSe^8, 2HO.$$

I.	Matière	0gr,711
	Acide carbonique	0,203
	Eau	0,024
II.	Matière	0,867
	Acide carbonique	0,256
	Eau	0,023
III.	Matière	0,919
	Azote mesuré	77cc,0
	Température	11°
	Pression	760mm

Le dosage du potassium dans cette substance peut s'opérer très exactement en la traitant par un excès d'acide chlorhydrique concentré qu'on évapore doucement à sec; le résidu est formé de sélénium, de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure de potassium. Après une légère calcination au rouge sombre qui chasse les deux premiers produits, on dose le potassium par les méthodes usuelles.

IV.	Matière	0gr,581
	Chloroplatinate	0,325
V.	Matière	0,645
	Sulfate de potasse	0,121
VI.	Matière	0,489
	Sélénium	0,344
VII.	Matière	0,734
	Sélénium	0,511

	Trouvé.							Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	$C^6Az^3KSe^8, 2HO$.
C	7,78	8,05	»	»	»	»	»	7,96
Az	»	»	9,98	»	»	»	»	9,29
K	»	»	»	8,97	8,42	»	»	8,62
Se	»	»	»	»	»	70,30	70,29	70,13
HO	3,37	2,65	»	»	»	»	»	3,98

La formule $C^6Az^3KSe^8, 2HO$ représente la combinaison très simple formée par l'union de 2éq de séléniocyanate de sélénium avec 1éq de séléniocyanate de potassium plus 2éq d'eau. Au cours de la préparation de cette substance, les différentes colorations que prend le précipité indiquent qu'il en est bien ainsi et que ce produit se forme par une réaction secondaire; tant que le chlore n'est pas en excès, on remarque en effet que la tache formée à la surface du liquide est rouge; elle devient jaune par sa transformation en séléniocyanate de sélénium et passe de nouveau à la couleur rouge dès que, par l'agitation, on met le précipité en contact avec le liquide sous-jacent, riche en séléniocyanate de potassium. D'après cela, il était évident qu'on devait réaliser cette combinaison par l'union directe des deux corps. On y parvient aisément en mélangeant une dissolution saturée à froid de séléniocyanate de sélénium dans le chloroforme avec une solution à 2 pour 100 de séléniocyanate de potassium dans l'alcool à 90°, dans le rapport de 2éq du premier pour 1éq du second; le corps se précipite immédiatement à l'état amorphe et passe ensuite à l'état cristallisé.

Un dosage de carbone effectué sur le produit préparé de cette manière montre son identité avec celui obtenu par le chlore :

	gr
Matière..................	0,685
Acide carbonique........	0,198
Eau......................	0,013

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Az^3KSe^8, 2HO$.
C...............	8,40	7,96
H...............	0,32	0,44

Si, au lieu de mélanger à la solution chloroformique du séléniocyanate de sélénium une solution de séléniocyanate

de potassium dans l'alcool aqueux, on y ajoute une dissolution du même sel dans l'alcool absolu, le précipité obtenu est complètement amorphe et d'une belle teinte orangée; je pensais qu'il représentait la combinaison anhydre

$$2C^2AzSe^3, C^2AzKSe^2,$$

mais il donne à l'analyse les mêmes nombres que ceux fournis par le produit cristallisé :

	gr
Matière	0,478
Acide carbonique	0,147
Eau	0,016
Matière	0,9136
Sélénium	0,6388

soit, en centièmes :

C	8,38
H	0,37
Se	69,92

Cela tient à la très faible solubilité du séléniocyanate de sélénium dans le chloroforme froid et à la difficulté d'obtenir celui-ci absolument sec, quelques millionièmes d'eau suffisant alors pour fournir au précipité les quatre centièmes qui correspondent à $2^{éq}$. L'absence de cristallisation dans ce cas semble montrer l'insolubilité complète de ce composé dans le chloroforme non saturé d'eau.

Combinaison triple de séléniocyanate de sélénium, de séléniocyanate de potassium et de monoséléniure de cyanogène.

Je n'insisterai pas sur les propriétés du séléniocyanate double de sélénium et de potassium, car elles rappellent en tous points celles de ses deux composants; j'étudierai seulement ici l'action qu'exerce l'alcool sur cette matière, parce qu'elle explique une confusion dans laquelle sont

tombés MM. Kypke et Neger. Suivant ces chimistes, ce produit se dissout dans l'alcool et recristallise par évaporation.

Mes expériences m'ont donné un résultat différent : lorsqu'on traite le séléniocyanate de sélénium et de potassium par un excès d'alcool, celui-ci se colore en brun et laisse une matière floconneuse rouge qui noircit peu à peu et est alors constituée par du sélénium presque pur. En évaporant la solution dans le vide, il se dépose un corps magnifiquement cristallisé en prismes de couleur brun foncé qui présentent de beaux reflets violets.

Ce composé diffère du précédent par $2^{éq}$ de sélénium et d'eau en moins. Il répond en effet à la formule $C^6 Az^3 K Se^6$, ainsi qu'on peut le voir par les résultats analytiques que voici :

I.	Matière	0gr,712
	Acide carbonique	0,275
	Eau	0,009
II.	Matière	0,938
	Azote obtenu	$98^{cc},0$
	Température	14°
	Pression	760^{mm}
III.	Matière	$0^{gr},883$
	Azote	$92^{cc},0$
	Température	15°
	Pression	757^{mm}
IV.	Matière	0gr,664
	Chloroplatinate de K	0,448
V.	Matière	0,670
	Sélénium	0,440

	Trouvé.					Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^6 Az^3 K Se^6$.
C	10,53	»	»	»	»	10,14
Az	»	12,11	12,12	»	»	11,83
K	»	»	»	10,82	»	11,02
Se	»	»	»	»	66,41	67,00

Ce corps possède toujours une odeur extrêmement fétide, due probablement à une petite quantité de sélénhydrate ou de séléniure d'éthyle, formée aux dépens de l'alcool et qui demeure obstinément attachée aux cristaux; il est soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans les autres solvants neutres et se décompose un peu au-dessus de 100°.

D'après son origine et sa composition, trois hypothèses peuvent être faites pour expliquer la constitution de cette combinaison. On peut l'envisager :

1° Comme résultant de l'union de 2éq de séléniocyanate de sélénium avec 1éq de cyanure de potassium

$$(C^2AzSe^3)^2C^2AzK;$$

2° Comme étant formée par la combinaison de 2éq d'un biséléniure de cyanogène inconnu avec 1éq de séléniocyanate de potassium

$$(C^2AzSe^2)^2C^2AzKSe^2;$$

3° Ou bien comme une combinaison triple formée par l'addition à équivalents égaux de séléniocyanate de sélénium, de séléniocyanate de potassium et de monoséléniure de cyanogène [1]

$$C^2AzSe^3,\ C^2AzSe,\ C^2AzKSe^2.$$

De fait, lorsqu'on broie un mélange de 2éq de séléniocyanate de sélénium avec 1éq de cyanure de potassium pur et de l'alcool absolu, celui-ci se colore fortement en brun et laisse à l'évaporation le produit $C^6Az^3KSe^6$ identique à celui qui m'occupe ici. Mais l'action du cyanure est trop complexe pour permettre de conclure en se basant sur cette réaction, car le cyanure de potassium transforme une partie du séléniocyanate de sélénium en séléniocyanate de potassium qui s'unit avec le reste pour donner la

---

(1) Il est presque inutile de faire remarquer que cette dernière manière d'envisager ce produit rentre dans la seconde, à condition de considérer $(C^2AzSe^2)^2$ comme formé par $C^2AzSe^3 + C^2AzSe$.

combinaison double déjà étudiée, et c'est sa décomposition ultérieure par l'alcool qui produit le composé $C^6Az^3KSe^6$. Il se forme effectivement un précipité notable de sélénium en même temps.

Ce qui éloigne absolument cette première hypothèse, c'est qu'il faudrait admettre que le sélénium, déposé dans l'action de l'alcool sur le séléniocyanate double de sélénium et de potassium, est celui appartenant à la molécule de séléniocyanate de potassium, corps parfaitement stable en dissolution alcoolique.

Des deux dernières hypothèses qui restent à examiner, c'est la troisième qui paraît la plus probable, lorsqu'on a égard à la décomposition fort nette que l'eau fait éprouver à ce produit :

Mis en suspension dans un excès d'eau froide, il jaunit immédiatement et laisse un résidu insoluble cristallin de séléniocyanate de sélénium. Le liquide surnageant contient un mélange de séléniocyanate de potassium et de monoséléniure de cyanogène. En effet, il donne avec les sels de plomb et de cuivre les précipités caractéristiques de l'acide séléniocyanique, et, après saturation par l'acide chlorhydrique, le liquide filtré, saturé par la potasse, donne de nouveau les caractères des séléniocyanates. On a pu, du reste, s'assurer directement de la présence du monoséléniure de cyanogène dans ce liquide, en l'agitant avec de l'éther après la décomposition du séléniocyanate par l'acide chlorhydrique. Ce dernier dissolvant évaporé a laissé le monoséléniure avec toutes ses propriétés.

On doit ajouter que, en présence de l'alcool à froid, le séléniocyanate de sélénium noircit par un dépôt de sélénium, et l'on retrouve dans le liquide un mélange de séléniocyanate de sélénium et de monoséléniure de cyanogène. Tous les éléments nécessaires se trouvent donc en présence pour former la combinaison triple :

$$C^2AzSe^3, C^2AzSe, C^2AzKSe^2,$$

lorsque le séléniocyanate de sélénium et de potassium est mis en suspension dans l'alcool.

On voit aussi par là que le produit engendré correspond au séléniocyanate double de sélénium et de potassium, dans lequel $1^{éq}$ de séléniocyanate de sélénium est remplacé par $1^{éq}$ d'anhydride séléniocyanique.

Action de l'éther humide sur le séléniocyanate de sélénium.

Après les faits que je viens d'exposer, il devient facile d'expliquer l'action que l'éther humide exerce sur le séléniocyanate de sélénium. Suivant MM. Kypke et Neger, cette substance, qui, comme on l'a vu, est leur produit jaune, reproduit par l'ébullition avec l'éther humide leur composé rouge primitif, c'est-à-dire le séléniocyanate de sélénium et de potassium. Ce fait étant en contradiction complète avec ceux qui viennent d'être énoncés, j'ai dû reprendre l'étude de cette réaction.

L'absence de potassium dans le corps jaune exclut déjà formellement cette manière de voir.

Pour élucider cette question, j'ai maintenu à l'ébullition pendant six ou huit heures au réfrigérant ascendant 20^{gr} de séléniocyanate de sélénium en suspension dans 300^{cc} d'éther humide. La majeure partie du corps demeure indissoute, et l'éther se colore en jaune en même temps que le produit se transforme en une poudre noire formée de sélénium presque pur (¹). En même temps, il se dégage de l'acide cyanhydrique.

La solution éthérée, filtrée, puis concentrée au dixième, laisse déposer d'abord un mélange de monoséléniure et de séléniocyanate non décomposé, puis par l'évaporation

(¹) Ce dépôt noir ne retient qu'un ou deux centièmes de matière primitive non décomposée; dans un essai, on a trouvé qu'il contenait 97,76 pour 100 de sélénium.

à l'air libre, des cristaux rouge brun très volumineux et présentant un aspect et des reflets tout à fait semblables à ceux de la combinaison triple des séléniocyanates de sélénium et de potassium avec le monoséléniure de cyanogène.

Cette ressemblance s'explique suffisamment par leur composition, car celle-ci répond à la combinaison précédente, dans laquelle le séléniocyanate d'ammonium remplace le sel de potassium correspondant et à laquelle s'ajoutent 2éq d'eau.

Les analyses suivantes ont été effectuées sur ce produit purifié par deux cristallisations dans l'éther :

		gr
I.	Matière	0,8855
	Acide carbonique	0,345
	Eau	0,117
II.	Matière	1,816
	Sélénium	1,008

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6Az^4H^4Se^6, 2HO$.
C	10,62	»	10,25
H	1,46	»	1,70
Se	»	66,12	67,52

La formule à laquelle conduisent ces nombres doit s'écrire

$$C^2AzSe^3, C^2AzAzH^4Se^2, C^2AzSe,$$

et son mode de formation résulte immédiatement des faits connus : à la température de l'ébullition de l'éther, le séléniocyanate de sélénium se scinde d'abord partiellement en sélénium et anhydride séléniocyanique suivant l'équation

$$C^2AzSe^3 = 2Se + C^2AzSe. \qquad (A)$$

Ce dernier, sous l'influence de l'eau contenue dans

l'éther et dans l'air au contact duquel on l'évapore, donne les séléniocyanates d'ammonium et de sélénium, ainsi qu'il est indiqué page 54; l'union des trois corps en présence peut donc s'effectuer.

On a pu démontrer que l'éther anhydre agit réellement selon l'équation (A), en faisant bouillir une vingtaine d'heures le séléniocyanate dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, isolé de l'air humide par un tube à ponce sulfurique, avec de l'éther rectifié sur du sodium. Après filtration, le liquide évaporé dans le vide sec laisse un mélange de séléniocyanate non décomposé et de monoséléniure de cyanogène, séparable par l'eau ou l'alcool.

Réaction en vertu de laquelle se forme le séléniocyanate de sélénium.

Pour achever l'étude de cette réaction, il ne me reste plus qu'à examiner le liquide séparé du séléniocyanate de sélénium, afin d'indiquer les produits principaux qu'il contient et qui accompagnent la formation de ce composé.

Je n'ai pu en extraire du chlorure de cyanogène gazeux ou solide, ni par l'éther ni par l'action de la chaleur ou du vide; je me suis assuré aussi que l'excès de chlore mêlé d'air évacué du ballon où s'effectue la réaction n'entraîne pas de chlorure de cyanogène; car ces gaz, reçus dans une solution éthérée de gaz ammoniac, n'ont pas produit de cyanamide. D'autre part, la liqueur en question contient de l'acide cyanhydrique en abondance, ainsi qu'une petite quantité des acides chlorhydrique et sélénieux, du sélénite de potassium, du chlorure du même métal, du séléniocyanate de sélénium et un centième environ de monoséléniure de cyanogène.

La présence de ce dernier produit est mise en évidence par le phénomène suivant : le liquide séparé du sélénio-

cyanate de sélénium, étant abandonné à lui-même, acquiert la propriété de donner, après quatre ou cinq jours, un précipité notable de sélénium par l'acide chlorhydrique; il contient alors du séléniocyanate d'ammonium qu'on peut isoler en reprenant par l'alcool le résidu de son évaporation à sec dans le vide. Lorsqu'il a acquis la propriété de précipiter par l'acide chlorhydrique le liquide qui ne contenait pas d'acide carbonique à l'origine en est presque saturé et il s'est précipité en même temps du séléniocyanate de sélénium en fines aiguilles. Ces faits répondent donc aux réactions qui caractérisent l'action de l'eau sur le monoséléniure de cyanogène.

En résumé, il ne se forme pas de chlorure de cyanogène, lorsque le chlore réagit sur le séléniocyanate de potassium dans les conditions où j'ai opéré et à côté de la réaction principale, qui peut être exprimée de la manière suivante

$$8\,C^2AzKSe^2 + 7\,Cl + 3\,HO$$
$$= 5\,C^2AzSe^3 + SeO^2KO + 3\,C^2AzH + 7\,KCl;$$

la réaction secondaire la plus importante répond à l'égalité

$$2\,C^2AzKSe^2 + 2\,Cl = C^2AzSe^3 + C^2AzSe + 2\,KCl.$$

Les quantités d'acides cyanhydrique et sélénieux existant dans le liquide répondent sensiblement à la première de ces deux équations.

II.

ACTION DU CHLORE SUR LES SÉLÉNIOCYANATES DE SODIUM ET D'AMMONIUM.

Le chlore ne produit pas, en agissant sur une dissolution de séléniocyanate de sodium, un précipité de séléniocyanate de sélénium et de sodium; cependant la coloration rouge foncé que prend le liquide indique que cette

combinaison sodique se forme, mais est beaucoup trop soluble pour se précipiter dans ces conditions. Même dans une solution de séléniocyanate de sodium à 40 pour 100, on n'observe pas de précipitation du composé rouge, mais seulement la formation de séléniocyanate de sélénium, accompagnée d'une décoloration presque complète de la liqueur.

On n'a pas obtenu de meilleurs résultats en mélangeant une solution de séléniocyanate de sélénium dans le chloroforme avec une solution alcoolique de séléniocyanate de sodium; il se précipite du sélénium.

Mais il n'est pas douteux que le précipité cristallin rouge qui se forme lorsqu'on broie ces deux séléniocyanates sous une couche de chloroforme ne soit le composé

$$C^6 Az^3 Na Se^8.$$

Je ne suis pas parvenu à l'isoler.

Le chlore donne, avec le séléniocyanate d'ammonium, les mêmes produits qu'avec le sel de potassium; il faut toutefois, pour que le composé double

$$C^6 Az^4 H^4 Se^8, 2HO$$

ne se détruise pas, opérer sur une dissolution plus concentrée, soit 20 pour 100.

Le sel d'ammonium est néanmoins plus altérable que celui de potassium, et la combustion suivante montre qu'il est difficile de l'obtenir ainsi parfaitement pur :

	gr
Matière..........	0,7205
Acide carbonique...........	0,252
Eau.........................	0,088

	Trouvé.	Calculé pour $C^6 Az^3 (Az H^4) Se^8, 2HO$.
C......................	9,53	8,30
H......................	1,35	1,39

Le dosage du sélénium dans le même produit, obtenu par la précipitation d'une solution chloroformique de séléniocyanate de sélénium par une solution alcoolique de séléniocyanate d'ammonium, a donné le résultat suivant:

	gr
Matière.....................	0,8665
Sélénium	0,666

soit 76,86 pour 100, tandis que la formule

$$C^6Az^3(AzH^4)Se^8$$

indique 76,69.

Ce serait donc le produit anhydre qu'on obtiendrait dans ce cas.

Ce séléniocyanate double de sélénium et d'ammonium est aussi décomposé par l'alcool absolu; il se précipite $2^{éq}$ de sélénium, et par l'évaporation de l'alcool dans le vide on obtient la substance déjà produite par l'action de l'éther humide sur le séléniocyanate de sélénium.

III.

ACTION DU BROME ET DE L'IODE SUR LES SÉLÉNIOCYANATES ALCALINS.

Il n'y a aucune particularité à noter dans la manière de se comporter du brome : il agit sur les séléniocyanates alcalins comme le chlore, mais avec une énergie notablement moins grande.

L'iode réagit d'une manière moins complète; son action s'arrête à la formation des séléniocyanates doubles. Son énergie étant insuffisante pour attaquer le séléniocyanate alcalin contenu dans ces combinaisons, le séléniocyanate de sélénium ne peut être mis à nu.

En ajoutant goutte à goutte une solution d'iode dans l'iodure de potassium à une dissolution de séléniocyanate de potassium au dixième, jusqu'à ce que la coloration de la

liqueur devienne brune, on obtient un précipité rouge bien cristallisé, et le liquide séparé des cristaux laisse déposer le lendemain un nouveau dépôt du même produit. Cette substance retient toujours plusieurs centièmes d'un composé iodé qui est probablement de l'iodure de cyanogène.

Les dosages suivants indiquent que c'est encore le séléniocyanate de sélénium et de potassium qui se forme dans ce cas, mais il s'y ajoute un sixième d'équivalent d'iodure de cyanogène :

		gr
I.	Matière	0,671
	Acide carbonique	0,184
	Eau	0,032
II.	Matière	0,863
	Acide carbonique	0,264
	Eau	0,030
III.	Matière	0,636
	Chloroplatinate de K	0,340
IV.	Matière	0,546
	Chloroplatinate de K	0,289
V.	Matière	0,289
	Sélénium	0,192
VI.	Matière	1,095
	Sélénium	0,724
VII.	Matière	0,610
	Azote mesuré	49^{cc},5
	Température	25°
	Pression	758^{mm}
VIII.	Matière	1^{gr},042
	Azote mesuré	86^{cc},5
	Température	19°
	Pression	766^{mm}
		gr
IX.	Matière	0,385
	Iodure d'argent	0,0305
X.	Matière	0,348
	Iodure d'argent	0,027

	Trouvé.										Calculé pour $(C^6Az^3KSe^3, 2HO)^6C^2AzI$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
C.........	7,47	7,10	»	»	»	»	»	»	»	»	7,97
H.........	0,53	0,38	»	»	»	»	»	»	»	»	0,42
Az.......	»	»	»	»	»	»	9,08	9,61	»	»	9,30
K.........	»	»	8,48	8,57	»	»	»	»	»	»	8,20
Se........	»	»	»	»	66,50	66,11	»	»	»	»	66,30
I.........	»	»	»	»	»	»	»	»	4,28	4,19	4,44

Les principaux produits qui se forment en même temps que cette substance sont l'acide cyanhydrique et le sélénite de potasse ; la réaction est donc parallèle à celle déjà donnée pour le chlore ; elle peut être exprimée ainsi :

$$21\,C^2AzKSe^2 + 14\,I + 16\,HO$$
$$= 5\,C^6Az^3KSe^8, 2\,HO + 6\,C^2AzH + 2\,SeO^2KO + 14\,KI.$$

C'est par une réaction secondaire que l'iode donne un peu d'acide iodhydrique et de l'iodure de cyanogène, qu'on peut extraire en partie du liquide par l'éther et dont une fraction demeure en combinaison avec le séléniocyanate double de sélénium et de potassium.

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LE PERCHLORURE DE SÉLÉNIUM. PRÉPARATION, ANALYSE ET PROPRIÉTÉS DU SÉLÉNIURE D'AZOTE.

Les composés qui prennent naissance lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure ne sont encore que très imparfaitement connus, car en dehors de l'important Mémoire de Fordos et Gelis [1], touchant l'action de ce gaz sur les chlorures de soufre, on n'a presque rien publié sur ce sujet. Martens [2] le premier a décrit la combinaison de protochlorure de soufre et d'ammoniaque répondant à la formule

$$S^4Cl^2, 4\,AzH^3.$$

H. Rose [3], en 1832, a indiqué une autre combinaison qui doit être placée à côté de la précédente, puisqu'il lui assigne la composition

$$S^4Cl^2, 2\,AzH^3.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 389.
(2) *Journal de Chimie médicale*, t. XIII, p. 430.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LI, p. 34.

E. Soubeiran [1], vers la même époque, a publié des analyses se rapportant à deux combinaisons différentes formées entre le bichlorure de soufre et l'ammoniaque, qui conduisent aux formules

$$S^2Cl^2, 2AzH^3 \quad \text{et} \quad S^2Cl^2, 4AzH^3.$$

Il résulterait des expériences entreprises par Fordos et Gelis, ainsi que par A. Laurent [2], pour vérifier les faits précédents, que ces combinaisons n'existent pas et que les produits ainsi obtenus doivent être considérés comme des mélanges de chlorure d'ammonium, de soufre et de sulfure d'azote en diverses proportions.

Quant à la combinaison du tétrachlorure de tellure avec le gaz ammoniac, elle a été découverte par M. Espenschied [3], et les résultats analytiques obtenus conduisent à la formule

$$Te^2Cl^4, 4AzH^3.$$

C'est Wöhler [4] qui fit pour la première fois réagir l'ammoniaque sur le perchlorure de sélénium solide et refroidi, et, sans signaler la formation possible d'un produit d'addition engendré par les deux corps en présence, il indiqua qu'il se formait dans cette réaction un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'une matière rouge détonante qu'il envisagea comme du séléniure d'azote. En reprenant l'étude de cette réaction, j'ai cherché d'abord à obtenir une combinaison du gaz ammoniac avec le tétrachlorure de sélénium, afin de mettre autant que possible en lumière les produits qui pouvaient précéder la formation du séléniure d'azote lorsqu'on opère à basse température; et,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 74.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVI, p. 339.

(3) *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXX, p. 480.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 375, nouvelle série, t. XXXIII.

quoique je ne sois pas parvenu à isoler cette combinaison à cause de sa grande instabilité, les faits suivants ne me laissent aucun doute sur son existence. Lorsqu'on dirige un courant lent de gaz ammoniac bien sec sur du perchlorure de sélénium en poudre fine maintenu à la température de — 23°, le chlorure perd sa teinte jaune et donne finalement une masse de couleur verte en même temps que le gaz est absorbé. Dès que le tube dans lequel on opère est sorti du réfrigérant et que sa température s'élève un peu, le produit qu'il contient se décompose avec explosion en projetant du sélénium rouge.

Le résultat de cette expérience est plus net, si l'on fait agir l'ammoniaque sur le perchlorure de sélénium bien broyé et mis en suspension dans un peu de sulfure de carbone. A la même température de — 23°, la masse prend une couleur verte presque uniforme. L'appareil étant éloigné du réfrigérant, la coloration verte disparaît presque aussitôt et fait place à une teinte jaune orangé, en même temps qu'il se dégage de l'azote en abondance. Le produit séparé du sulfure de carbone, rapidement séché et lavé à l'eau, lui cède du chlorhydrate d'ammoniaque, des acides chlorhydrique et sélénieux, et le résidu insoluble consiste en un mélange de sélénium et de séléniure d'azote. Ainsi que je viens de le dire, je ne suis pas parvenu à isoler la combinaison verte; son instabilité au-dessus de — 20° ne me permet pas d'espérer qu'on y arrive aisément. Ce corps a probablement la composition

$$Se^2Cl^4, 4AzH^3$$

ou, du moins, ne doit pas contenir plus d'ammoniaque que ne l'indique cette formule; car, même lorsqu'on prolonge beaucoup l'action du gaz, le liquide obtenu après reprise par l'eau est toujours acide, ce qui paraît démontrer que la quantité d'ammoniaque fixée sur 3 équivalents de perchlorure de sélénium est inférieure à 16 équivalents, car dans

ce cas la totalité du chlore devrait passer à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que l'indique la réaction

$$3\,Se^2Cl^4, 16\,AzH^3 = 3\,Se^2Az + 12\,AzH^4Cl + Az.$$

Les expériences tentées par les auteurs précédemment cités, en vue d'obtenir des combinaisons de chlorure de soufre et d'ammoniaque, ont toutes été faites à la température ordinaire ou au voisinage de 0°, c'est-à-dire fort au-dessus de la température à laquelle elles présentent quelque stabilité, et il est fort probable qu'en opérant vers — 25° on obtiendra réellement ces produits.

La méthode suivie par Wöhler pour préparer le séléniure d'azote ne peut pas donner un produit pur; cet illustre chimiste ne l'a pas analysé, mais on verra bientôt que le séléniure d'azote est détruit par les acides; de sorte que, si une partie du chlorure solide échappe à l'action de l'ammoniaque, les acides sélénieux et chlorhydrique, engendrés lorsqu'on reprend par l'eau, décomposent une partie du produit formé.

D'autre part, les combinaisons de perchlorure de sélénium et de séléniure d'azote qui prennent d'abord naissance dans cette réaction sont très facilement détruites par un excès de l'alcali avec dépôt de sélénium. Ces deux causes suffisent pour expliquer les insuccès que j'ai rencontrés d'abord dans l'étude de cette réaction. J'ai alors appliqué à la préparation du séléniure d'azote la méthode employée par Fordos et Gelis (*loc. cit.*) pour obtenir le sulfure d'azote. Elle consiste, comme on sait, à traiter le chlorure de soufre en solution sulfocarbonique par le gaz ammoniac, et, quoique son emploi soit beaucoup plus délicat lorsqu'on opère sur le tétrachlorure de sélénium, à cause de sa faible solubilité, elle permet néanmoins d'obtenir le séléniure d'azote pur lorsqu'on observe les précautions que je vais indiquer.

Le chlorure de sélénium est broyé avec quelques centi-

mètres cubes de sulfure de carbone, pour éviter qu'il n'adhère trop au mortier, puis mis en suspension dans cent fois son poids de sulfure de carbone sec, soit 10gr dans un litre. Le cinquième environ de cette quantité entre seulement en dissolution; c'est dans ce liquide qu'on fait arriver un courant modéré de gaz ammoniac desséché, en ayant soin de ne faire plonger que très peu le tube qui amène le gaz dans le sulfure de carbone, afin d'éviter que quelques flocons de sélénium ne soient précipités dès le commencement de la réaction; ils seraient dus à l'action d'un excès de l'alcali sur le séléniure d'azote formé dans ce tube même.

La dissolution prend bientôt une magnifique coloration rouge cochenille, en même temps qu'il se précipite des flocons blancs formés entièrement de chlorhydrate d'ammoniaque; puis le liquide se décolore presque complètement, tandis qu'il se forme un volumineux précipité couleur lie de vin dont la teinte passe ensuite au brun foncé.

Le courant de gaz continuant à passer, on observe que la teinte du corps précipité s'atténue peu à peu; elle passe au brun clair et donne finalement des flocons orangés qui se rassemblent rapidement au fond du liquide lorsqu'on interrompt le courant gazeux pendant quelques instants. Tandis que ces phénomènes se poursuivent, il se dégage de l'azote.

On doit agiter très fréquemment le flacon dans lequel s'opère la réaction et il est bon de le plonger dans l'eau froide, afin d'éviter une élévation notable de température. L'opération est terminée lorsque les flocons ont pris la couleur orangé clair. Si l'on continuait à faire agir l'ammoniaque, le précipité se décolorerait presque complètement, tandis que le sulfure de carbone prendrait une teinte orangée. Ce phénomène se présente aussi lorsqu'on opère avec un courant de gaz trop rapide et que le liquide s'échauffe. Dans l'un

ou l'autre cas, c'est un signe qui indique que la préparation est manquée; si l'on filtre immédiatement, le sulfure de carbone laisse déposer tout d'un coup, comme s'ils étaient retenus en dissolution par un phénomène de sursaturation, des cristaux d'une couleur rouge de rubis très vive, et le filtre ne retient que du chlorhydrate d'ammoniaque auquel est mêlée une très petite quantité de séléniure d'azote.

Ces cristaux rouges déposés du sulfure de carbone consistent en une combinaison de soufre et de sélénium analogue aux combinaisons nombreuses déjà décrites par M. Rathke [1].

Quoique ce corps soit notablement plus soluble que le sélénium dans le sulfure de carbone, il faut opérer sur plusieurs litres de ce dissolvant bouillant pour en obtenir par cristallisation à froid quelques centigrammes.

J'ai dosé le sélénium et le soufre dans le produit qui se précipite lorsque l'accident qu'on vient de relater se présente lors de la préparation du séléniure d'azote.

I.	Matière [2]	gr 0,570
	Sélénium	0,545
II.	Matière	0,1139
	Sulfate de baryte	0,0362

Ces nombres conduisent à la formule Se^9S :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour Se^9S.
Se	95,61	»	95,69
S	»	4,36	4,30

Ce sulfure de sélénium ne change pas de couleur à 100°,

---

(1) *Deutsch. Chem. Gesells.*, p. 1534; 1885.

(2) Ces deux analyses ont été effectuées sur des produits formés dans deux préparations différentes.

ce qui prouve que ce n'est pas du sélénium souillé par quelques centièmes de soufre mélangé; chauffé, il se volatilise complètement en produisant sur le tube un enduit fondu rouge carmin exactement semblable à celui obtenu par fusion directe de $9^{éq}$ de sélénium avec $1^{éq}$ de soufre.

L'origine du soufre est facile à donner, car le sulfure de carbone éprouve pour sa part l'action de l'ammoniaque dans la préparation du séléniure d'azote, car si on l'abandonne, après la réaction terminée, il se trouble et dépose une matière floconneuse jaune qui présente tous les caractères du thiosulfocarbamate d'ammonium.

Après cette digression, je reviens à la préparation du séléniure d'azote. Dans des circonstances un peu différentes qui paraissent liées à la rapidité du courant gazeux, la phase violette ne s'observe pas. Le liquide rouge cochenille se décolore et les flocons précipités deviennent brun clair; le courant d'ammoniaque continuant, leur couleur fonce peu à peu pour pâlir ensuite et arriver finalement à la couleur orangé clair, qui indique le terme de l'opération.

J'ai remarqué que, lorsque la réaction prenait ces différents aspects, la décomposition du séléniure d'azote formé était beaucoup moins à craindre.

Quoi qu'il en soit, les flocons orangés sont formés par un mélange de séléniure d'azote et de chlorhydrate d'ammoniaque; on les sépare du liquide par filtration sur une toile flambée pour détruire les filaments qui pourraient s'en détacher; on égoutte cette masse gélatineuse le plus complètement possible en la pressant et, après l'avoir lavée au sulfure de carbone, on la dessèche dans un rapide courant d'air sec. Dès que l'odeur du sulfure de carbone a disparu, on lave à l'eau la poudre obtenue; le chlorure d'ammonium se dissout et il ne reste plus qu'à dessécher le séléniure d'azote sous le dessiccateur à acide sulfurique.

Malgré le lavage au sulfure de carbone précédemment indiqué, le séléniure d'azote ainsi obtenu retient souvent une trace d'un corps jaune sulfuré visible au microscope. Pour l'en débarrasser on doit, après dessiccation complète, le traiter par le sulfure de carbone bouillant : il est alors complètement purifié.

Analyse.

Pour doser le sélénium contenu dans cette matière, j'ai mis à profit la décomposition qu'il subit par la potasse à 100°. Une partie du sélénium est mise en liberté et celle qui demeure en solution à l'état de sélénite de potasse est précipitée par un courant prolongé d'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique :

		gr
I.	Matière séchée à 100°	0,9899
	Sélénium	0,8435
II.	Matière séchée à 100°	1,090
	Sélénium	0,9199

Le dosage de l'azote a été effectué d'abord par la méthode de Dumas. Pour l'appliquer sans danger, il convient de mélanger la matière avec deux cents fois son poids d'oxyde de cuivre fin, ce qui s'opère facilement avec un couteau de corne sur une feuille de papier. La combustion marche régulièrement lorsque le mélange est bien fait, et les explosions qui se sont produites quelquefois provenaient de ce que le mélange n'était pas suffisamment intime.

Les deux dosages suivants sont un peu faibles, à cause de l'adhérence du séléniure d'azote aux différents corps avec lesquels on le touche, ce qui entraîne toujours une légère perte :

III.	Matière	$0^{gr},282$
	Azote	$34^{cc},1$
	Température	$14^{\circ},2$
	Pression	754^{mm}

IV. Matière........................ $0^{gr},318$
Azote mesuré................ $38^{cc},7$
Température................. $14°$
Pression....................... 760^{mm}

J'ai aussi dosé l'azote en décomposant le séléniure d'azote par la potasse à l'ébullition, puis faisant l'essai alcalimétrique de l'ammoniaque recueillie. Je ne cite les nombres obtenus que pour montrer leur concordance avec les précédents et établir ainsi que la totalité de l'azote contenu dans cette matière se dégage à l'état d'ammoniaque par l'action des alcalis.

V. $0^{gr},173$ de matière a donné une quantité d'ammoniaque correspondant à $2^{cc},7$ d'une lessive dont $16^{cc},3 = 0,1543$ Az.

VI. $0^{gr},201$ de matière a produit la dose d'ammoniaque correspondant à $3^{cc},2$ de la même lessive.

Ces différents résultats, traduits en centièmes, conduisent à la formule Se^2Az.

	Trouvé.						Calculé pour Se^2Az
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Se...	85,21	84,39	»	»	»	»	84,95
Az...	»	»	14,42	14,21	14,77	15,16	15,05

J'ai pensé qu'il y avait quelque intérêt à démontrer que cette matière n'était réellement pas hydrogénée. En présence des résultats précédents, qui sont généralement un peu faibles, il m'était resté quelques doutes sur ce point. Si l'on compare, en effet, le calcul précédent à celui qui correspond à une ammoniaque dans laquelle $2^{éq}$ d'hydrogène sont remplacés par $2^{éq}$ de sélénium et qui serait formulée Se^2AzH, on reconnaît que les différences ne portent que sur les millièmes, à cause de l'équivalent élevé du sélénium.

	Calculé pour Se^2AzH.
Se	84,04
Az	14,89
H	1,06

D'autre part, Soubeiran d'abord et Bineau ([1]) plus tard ont obtenu, en décomposant par l'eau une combinaison de chlorure de soufre et de sulfure d'azote, un produit cristallisé auquel Soubeiran donnait la composition $S^7Az^3H^3$, mais que Bineau envisageait comme une substance répondant plutôt à la formule S^2AzH.

Il n'était donc pas impossible que le corps obtenu dans l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de sélénium eût la formule Se^2AzH, et il fallait en opérer la combustion pour démontrer définitivement son analogie de composition avec le sulfure d'azote.

Après quelques essais dans lesquels j'employais l'oxyde de cuivre et le chromate de plomb comme comburants, je reconnus qu'ils étaient trop hygrométriques pour pouvoir être employés à cette vérification en suivant la manière ordinaire; on ne peut, dans le cas présent, les mélanger encore chauds avec le séléniure d'azote, car celui-ci ne devient plus maniable et détone au moindre contact. Je transcris ici deux de ces dosages qui laissaient la question indéterminée:

		gr
I.	Matière	0,480
	Eau	0,050
II.	Matière	0,495
	Eau	0,041

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	Se^2AzH.
H	1,15	0,92	1,06

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. LXX, p. 269.

Persuadé que l'hydrogène obtenu provenait de l'eau absorbée par l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb pendant le mélange, j'ai répété la même expérience en desséchant à 100° les matières une fois introduites dans le tube; pour cela, j'entourais celui-ci d'un manchon dans lequel circulait un courant de vapeur d'eau, puis on faisait le vide plusieurs fois en ne laissant rentrer que de l'air desséché sur de l'acide phosphorique. Dans ces conditions, la quantité d'eau obtenue fut insignifiante et trouvée égale à 0,16 pour 100, comme l'indiquent les nombres suivants :

Matière	0,546 gr
Eau	0,008

Il devient ainsi établi que le séléniure d'azote possède la même formule que le sulfure.

Réaction.

Les différentes colorations que présentent le liquide et les flocons précipités pendant la préparation du séléniure d'azote indiquent que sa production est précédée de la formation de plusieurs composés.

Ces teintes appartiennent en effet à des combinaisons formées entre le séléniure d'azote et le chlorure de sélénium, qui sont détruites successivement par l'ammoniaque, et dont le terme final est le séléniure d'azote. J'ai essayé à plusieurs reprises d'isoler ces combinaisons en suspendant à différents moments l'action de l'ammoniaque sur la dissolution de chlorure de sélénium dans le sulfure de carbone, mais l'impossibilité de suspendre l'action à un point précis, jointe à l'instabilité de ces composés, m'a empêché d'obtenir de cette manière des résultats dignes d'être rapportés.

Fordos et Gelis ont signalé la formation de produits analogues au cours de la préparation du sulfure d'azote; ils les ont nommés *chlorosulfate sulfo-azotique, bisulfo-azo-*

tique, trisulfo-azotique, en leur assignant respectivement les formules

$$S^2Cl^2, 2AzS^2 \text{ (1)},$$
$$S^2Cl^2, 4AzS^2,$$
$$S^2Cl^2, 6AzS^2.$$

L'analogie des phases que présente la préparation du séléniure d'azote avec celle du sulfure d'azote montre que des produits de même forme prennent naissance entre le séléniure d'azote et le chlorure de sélénium.

La première répond très probablement à la formule

$$Se^2Cl^4, 2Se^2Az;$$

elle est assez soluble dans le sulfure de carbone pour lui communiquer une teinte rouge cochenille très belle. On peut la reproduire en mélangeant dans un excès de sulfure de carbone du séléniure d'azote et du perchlorure de sélénium dans les rapports de $2^{éq}$ du premier pour $1^{éq}$ du second. La dissolution est complète et le sulfure de carbone prend la teinte caractéristique.

Je n'ai pas pu obtenir les deux autres combinaisons qui correspondent aux chlorosulfates bisulfo et trisulfo-azotiques, en mélangeant dans les proportions indiquées le perchlorure de sélénium et le séléniure d'azote, et cela à cause de l'insolubilité presque complète du séléniure d'azote. Lorsqu'on laisse ces deux corps en contact pendant plus de vingt-quatre heures dans les rapports de $1^{éq}$ de perchlorure pour $6^{éq}$ de séléniure d'azote, celui-ci se transforme en une poudre noire sans être entré en dissolution.

Il est fort probable que les colorations des flocons qui se déposent après la décoloration du liquide sont dues à des

---

(1) C'est par erreur qu'on trouve ces combinaisons formulées

$$S^2Cl^2AzS^2, \quad S^2Cl^2, 2AzS^2, \quad S^2Cl^2, 3AzS^2$$

dans la plupart des Ouvrages classiques ; elles ne répondent aux analyses de Fordos et Gelis qu'à la condition de doubler le sulfure d'azote (*voir* Fordos et Gelis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 406 et 407).

combinaisons de sous-chlorure de sélénium et de séléniure d'azote. En admettant cela, il nous paraît résulter de l'ensemble des faits précédents qu'il se produit d'abord, dans la réaction du gaz ammoniac sur le perchlorure de sélénium, une combinaison de ce dernier avec le séléniure d'azote; elle possède une couleur rouge cochenille et probablement la formule

$$Se^2Cl^4, 2AzSe^2.$$

Ce produit est détruit par un excès de gaz ammoniac et le perchlorure de sélénium réduit contracte lui-même une série de combinaisons de plus en plus riches en séléniure d'azote; de fait, c'est au moment de la réduction du chlorure de sélénium, c'est-à-dire pendant la phase où les flocons présentent une couleur brune, qu'on observe la presque totalité du dégagement de l'azote.

Finalement, ces composés se transforment en séléniure d'azote pur sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. Quoi qu'il en soit, la réaction finale est exprimée par l'équation

$$3Se^2Cl^4 + 16AzH^3 = 3Se^2Az + 12AzH^4Cl + Az.$$

Je l'ai vérifiée d'abord en recueillant l'azote dégagé; la quantité trouvée fut de 2,32 pour 100, au lieu de 2,11. Le chlorhydrate d'ammoniaque produit concorde aussi sensiblement avec l'égalité précédente, $7^{gr},4$ de chlorure de sélénium ayant donné $6^{gr},809$ de chlorure d'ammonium, au lieu de $7^{gr},165$.

Propriétés. — Le séléniure d'azote est une poudre de couleur orangé clair lorsqu'il est amorphe; quoiqu'il ne se dissolve pas sensiblement dans la benzine, on peut facilement l'obtenir en cristaux microscopiques, en l'abandonnant à froid pendant quelques semaines dans un excès de ce liquide; la poudre amorphe se transforme complètement en cristaux qui sont jaunes par transparence et rouge foncé par réflexion.

Le séléniure d'azote est insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool, extrêmement peu soluble dans le sulfure de car-

bone et l'acide acétique cristallisable qu'il colore très faiblement en jaune.

Lorsqu'il est bien sec, un choc très léger sur un corps dur suffit pour le faire détoner violemment; il se dégage un nuage de sélénium rouge accompagné de l'odeur caractéristique du sélénium chauffé; lorsqu'il détone, c'est sur le support que se porte presque toute l'action; il est presque aussi sensible au choc que le fulminate d'argent.

Chauffé, il détone vers 230°.

Le séléniure d'azote est fort peu hygrométrique; il adhère fortement aux corps mauvais conducteurs de l'électricité avec lesquels on le touche, ainsi que le font les corps qui s'électrisent facilement.

La potasse en dissolution ne le décompose que lentement à la température ordinaire, mais il est rapidement détruit par cet alcali étendu, vers la température de l'ébullition. J'avais espéré obtenir, à l'aide de cette réaction, des composés oxygénés du sélénium autres que les acides sélénieux et sélénique, car dans le cas semblable le sulfure d'azote donne du trithionate et de l'hyposulfite d'ammonium; mais, si une telle réaction a lieu avec le séléniure d'azote, les produits formés sont ultérieurement détruits, car on ne retrouve en dissolution que du sélénite de potasse, tandis qu'une partie du sélénium est précipitée; tout l'azote se dégageant à l'état d'ammoniaque, la réaction finale s'exprime ainsi

$$2Se^2Az + 3KOHO + 3HO = 2AzH^3 + 3KO, SeO^2 + Se.$$

Ce sélénium précipité provient sans doute de l'altération d'un acide inconnu.

L'eau froide ne décompose pas le séléniure d'azote; à la température de l'ébullition, cette décomposition exige encore plusieurs heures pour être complète; elle est analogue à celle effectuée par les alcalis.

Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés peuvent décomposer le séléniure d'azote avec explosion; en

liqueur étendue, ils produisent du sélénite et du chlorhydrate ou du sulfate d'ammonium, tandis qu'il se précipite du sélénium.

Le protochlorure de phosphore et le perchlorure d'étain anhydre ne m'ont pas paru réagir sur le séléniure d'azote.

J'ai été assez heureux pour pouvoir fournir à M. Berthelot un échantillon de séléniure d'azote, à l'aide duquel cet illustre chimiste a pu démontrer, en collaboration avec M. Vieille, qu'il était formé depuis ses éléments avec une absorption de chaleur égale à — $42^{cal},3$ sous pression constante, et qu'il venait se placer à côté du sulfure d'azote formé lui-même avec une absorption moindre et égale à — $31^{cal},9$.

Le séléniure d'azote possède donc un caractère explosif plus accentué que le sulfure d'azote, ce qui était à prévoir d'après les études antérieures de M. Berthelot, qui a montré que l'état explosif des combinaisons augmente avec leur équivalent.

La chaleur de combustion qui résulte de ces données fut trouvée égale à $99^{cal},9$ par les mêmes auteurs.

CONCLUSIONS.

Les faits principaux consignés dans ce Mémoire peuvent être résumés ainsi :

1° La cyanamide fixe les éléments de l'hydrogène sélénié et donne la sélénurée.

2° Les propriétés de la sélénurée rappellent, à la stabilité près, celles de la sulfo-urée ; elle donne comme cette dernière des combinaisons avec plusieurs sels métalliques, notamment avec les chlorures d'argent et de mercure.

3° En présence des acides et de l'oxygène, $2^{éq}$ de sélénurée perdent $2^{éq}$ d'hydrogène et forment une base, l'oxydisélénurée, dont on a étudié les chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate et sulfate.

4° Ces mêmes sels, sauf l'iodhydrate, peuvent fixer $1^{éq}$ de sélénurée et donner des produits d'addition qui

contiennent les éléments de 3éq de sélénurée, moins 2éq d'hydrogène unis aux acides.

5° Par l'action du chlore, du brome et de l'iode, on peut obtenir exactement les mêmes produits, sauf avec l'iode qui ne paraît produire que l'iodhydrate d'oxydisélénurée.

6° Les séléniocyanates alcalins ne se comportent pas vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode comme les sulfocyanates des mêmes métaux : au lieu de donner du perséléniocyanogène, ils donnent naissance à un corps dépourvu d'hydrogène, qu'on doit considérer comme de l'acide séléniocyanique dans lequel l'hydrogène est remplacé par du sélénium.

7° Ce séléniocyanate de sélénium s'unit aux séléniocyanates de potassium et d'ammonium, et produit des sels doubles analogues aux nombreux sulfocyanates doubles décrits.

8° Sous l'influence de la chaleur, le séléniocyanate de sélénium donne naissance à l'anhydride séléniocyanique en même temps qu'à un résidu qui, par l'action des acides, engendre probablement le perséléniocyanogène.

9° Le séléniocyanate de sélénium peut former avec l'anhydride séléniocyanique et le séléniocyanate de potassium ou d'ammonium des combinaisons triples. Elles correspondent aux séléniocyanates doubles précédents, dans lesquels 1éq de séléniocyanate de sélénium est remplacé par 1éq de monoséléniure de cyanogène.

10° L'action du gaz ammoniac sur le perchlorure de sélénium présente la plus grande analogie avec celle du même gaz sur le chlorure de soufre ; le produit final de la réaction est le séléniure d'azote, dont la composition répond à celle du sulfure d'azote.

En terminant, qu'il me soit permis d'adresser à mon cher et vénéré maître, M. Fremy, l'expression de la bien vive gratitude de l'élève qui, depuis dix ans, travaille près de lui.

C'est dans son laboratoire du Muséum d'Histoire naturelle, le premier ouvert à tous, que j'ai pu, grâce à ses bons conseils et à ses encouragements constants, effectuer le présent travail, que je lui dédie comme un faible hommage de ma bien vive reconnaissance.

SUR L'ÉCOULEMENT DES GAZ DANS LE CAS DU RÉGIME PERMANENT;

PAR M. HUGONIOT.

§ 1er. — *Objet de ce travail.*

M. Hirn a publié récemment [1] un important Mémoire où il expose les résultats d'une série d'expériences qu'il a exécutées en vue de déterminer les vitesses d'écoulement des gaz et où il compare ses résultats avec ceux que l'on déduit des diverses formules en usage.

D'après l'auteur, ces dernières seraient complètement en défaut dans un grand nombre de cas. Ainsi l'air atmosphérique, à la pression et à la température ordinaires, s'écoulant dans un récipient où la pression est réduite à $0^m,01$ de mercure, prendrait une vitesse supérieure à 4000^m. Si cette vitesse avait été réellement observée, il faudrait en conclure que les équations de l'Hydrodynamique sont erronées ; car, d'après ces dernières, le gaz ne peut prendre, dans ces conditions, que des vitesses beaucoup plus faibles, même en admettant que, pendant sa détente, il ne subisse pas d'abaissement de température.

Mais, en examinant le Mémoire de M. Hirn, on s'aperçoit qu'il n'a nullement mesuré les vitesses d'écoulement ; il s'est contenté de déterminer le débit, c'est-à-dire la masse de gaz qui s'écoulait pendant chaque seconde, et il

---

(1) Ce Recueil (mars 1886).

a calculé les vitesses par des considérations théoriques fondées sur des hypothèses qui, dans certains cas, étaient fort éloignées de la vérité, ainsi que je le démontrerai dans ce travail.

La même observation a été faite par M. Clausius dans une Note [1], où il réfute les objections que M. Hirn, s'appuyant sur les résultats de ses expériences, avait soulevées contre la théorie *cinétique* des gaz.

Dans cette Note M. Clausius déclare, du reste, que ses critiques ne s'appliquent en aucune façon à la partie expérimentale des recherches de M. Hirn. « Les expériences qu'il décrit sont très bien conçues », dit-il; « elles ont été continuées pendant plusieurs années avec une remarquable persévérance, à laquelle auront répondu, je n'en doute pas, le soin et l'habileté dans l'exécution, de sorte que les résultats obtenus méritent une entière confiance; leur valeur est acquise à la Science et est entièrement indépendante du jugement porté sur les conclusions que M. Hirn en a tirées. »

Les expériences de M. Hirn doivent, à mon avis, être interprétées tout autrement que ne l'a fait leur auteur. Bien loin de contredire les formules en usage, elles me paraissent en fournir une vérification d'autant plus remarquable qu'elle était moins prévue. Mais je dois déclarer tout d'abord que je partage entièrement l'opinion de M. Clausius sur la valeur expérimentale des résultats directement obtenus. C'est, du reste, à cause de l'importance que je leur attribue, que j'ai entrepris ce travail.

Je résume d'abord les expériences de M. Hirn en indiquant la méthode dont il faisait usage pour déduire la vitesse d'écoulement du débit mesuré. Cette méthode reposait sur l'hypothèse suivante : Quand un gaz renfermé dans un réservoir où la pression est p_0 s'écoule par un orifice dans un récipient où la pression est égale à p_1, la

---

(1) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique,* 3e série, t. XI, n° 3, 1886.

pression dans la section contractée de la veine est, dans tous les cas, égale à p_1.

Je rappelle ensuite comment on établit les formules habituellement usitées pour l'écoulement des gaz en partant de leurs propriétés physiques et des équations de l'Hydrodynamique. Les formules auxquelles on parvient ne conviennent, en toute rigueur, qu'à un filet de dimensions latérales infiniment petites; mais on peut les appliquer très approximativement à une veine de dimensions latérales finies, mais très petites.

La masse de fluide, qui, pendant l'unité de temps, traverse une section normale de la veine, doit être la même pour toutes les sections, par suite de la permanence du débit. Cette observation m'a permis d'étudier comment varie la section d'une veine où l'on suppose que la pression diminue constamment quand on s'éloigne du point de départ, depuis une valeur initiale p_0 jusqu'à une valeur finale p_1. J'ai ainsi reconnu qu'il fallait distinguer deux cas bien différents, suivant que le rapport des pressions extrêmes $\frac{p_1}{p_0}$ était supérieur ou inférieur à un certain nombre α qui est très voisin de $\frac{1}{2}$. Dans le premier cas, la section de la veine est constamment décroissante, de sorte que la section la plus faible est celle où la pression est devenue égale à p_1. L'hypothèse faite par M. Hirn pour calculer ses vitesses est alors légitime.

Il en est tout autrement quand la pression finale p_1 est inférieure à αp_0. La section diminue d'abord comme précédemment; mais, à partir du point où la pression est devenue égale à αp_0, cette section se montre constamment croissante, de sorte que la veine présente un maximum de contraction; dans la section correspondante, la pression est égale à αp_0 et se trouve, par suite, indépendante de p_1.

On voit immédiatement combien l'hypothèse faite par M. Hirn s'éloigne de la vérité quand la pression finale p_1 est très faible. C'est pour cette raison qu'il a été conduit

à attribuer aux vitesses d'écoulement des valeurs tout à fait exagérées.

Je compare enfin les résultats des expériences avec les formules en usage, principalement avec celle de Weisbach ou de Zeuner, mais en tenant compte de l'observation faite plus haut. Comme on le verra, la formule de Zeuner se montre parfaitement d'accord avec les faits observés; c'est même la seule qui puisse en rendre compte d'une manière satisfaisante. Cette formule suppose, comme on sait, que le gaz, pendant sa détente, ne reçoit pas de chaleur du dehors; il faut donc admettre que, dans l'écoulement des gaz, le réchauffement pendant le passage à travers l'orifice est tout à fait insignifiant, même quand cet orifice est muni d'un ajutage.

§ 2. — *Résumé des expériences de M. Hirn.*

M. Hirn opérait de la manière suivante : De l'air à la pression et à la température ordinaires était renfermé dans un gazomètre cylindrique qui, pendant l'écoulement, s'abaissait avec une vitesse mesurée au moyen d'un appareil enregistreur, ce qui faisait connaître la quantité de fluide écoulée dans une suite d'intervalles de temps Δt tous égaux entre eux. Le gaz, sortant du gazomètre, passait dans des cylindres contenant des fragments de chaux vive, où il se desséchait. Il s'écoulait ensuite par un orifice de faible diamètre, dont on pouvait faire varier la forme, dans un récipient de 250^{lit} de capacité où, avant de commencer l'expérience, on avait fait le vide aussi complètement que possible au moyen d'une trompe à eau. La pression dans ce récipient était mesurée au moyen d'un manomètre à eau muni d'un flotteur dont on enregistrait aussi le mouvement.

Cette manière d'opérer permettait d'évaluer très exactement le débit W (masse écoulée dans l'unité de temps) en fonction de la pression p_1 dans le récipient.

Soient ω_1 l'aire de la section où la veine présente son

maximum de contraction, V la vitesse moyenne que le gaz possède en la traversant, ρ la densité moyenne dans cette section ; on a visiblement

$$V = \frac{W}{\omega_1 \rho}.$$

Les expériences ne fournissant aucun moyen de mesurer ρ et ω_1, M. Hirn faisait des hypothèses pour les déterminer.

Admettant que la pression dans la section contractée était toujours égale à la pression moyenne p_1 dans le récipient, il regardait en outre la transformation subie par le fluide dans sa détente comme adiabatique et déterminait, par suite, ρ par la formule

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}},$$

ρ_0 désignant la densité, p_0 la pression dans le gazomètre et m le rapport des chaleurs spécifiques du gaz. La valeur de V était ainsi donnée par la formule

$$V = \frac{W}{\omega_1 \rho_0} \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{1}$$

En ce qui concerne la section contractée ω_1, M. Hirn admettait qu'elle était sensiblement indépendante du rapport $\frac{p_1}{p_0}$. Il la déterminait au moyen d'expériences préalables dans lesquelles la différence des pressions p_0 et p_1 était extrêmement faible. Il mesurait le débit W et calculait V au moyen de la formule bien connue de Zeuner (*voir* § 3) qui, dans des expériences antérieures [1], lui avait paru

---

[1] *Recherches expérimentales et analytiques sur les lois de l'écoulement des gaz en fonction de la température* (*Mémoires de l'Académie Royale de Belgique*, t. XLVI, 1886). Bien que les expériences rapportées dans ce travail se soient montrées parfaitement d'accord avec la formule de Zeuner, M. Hirn proposait de la remplacer par une autre formule qu'il établissait au moyen de considérations d'une rigueur contestable et qui ne paraît pas présenter d'avantage au point de vue de la simplicité.

On peut remarquer que, dans le cas des faibles différences de pression,

convenir pour le cas des faibles différences de pression. Enfin il calculait ω_1 au moyen de la formule (1).

Si l'on représente par Ω la section minimum de l'orifice, le rapport $\frac{\omega_1}{\Omega}$ est le coefficient de contraction. Voici les valeurs de ce coefficient trouvées par M. Hirn pour les différents orifices dont il a fait usage :

Nature de l'orifice.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
Orifice à minces parois de $0^m,004$ de diamètre.......	0,634
Orifice à minces parois de $0^m,0057$ de diamètre......	0,634
Ajutage conico-cylindrique de 9° d'ouverture et de $0^m,00475$ de diamètre final........................	0,901
Ajutage conique convergent de 13° d'ouverture et de $0^m,004875$ de diamètre final......................	0,984
Ajutage conique convergent de 9° d'ouverture et de $0^m,00795$ de diamètre final........................	0,973

Les expériences exécutées avec de grandes différences de pression ont mis en évidence un fait assez inattendu. Le débit demeurait presque rigoureusement constant tant que la pression p_1 dans le récipient qui, évaluée en colonne d'eau, était, à l'instant initial, égale à $0^m,136$, demeurait inférieure à 4^m, la pression dans le gazomètre étant d'environ 10^m. Cette constance a été particulièrement remarquable pour les orifices munis d'ajutages coniques convergents, pour lesquels elle s'est manifestée jusqu'à une pression p_1 voisine de 6^m. Quand la pression dans le récipient se rapprochait de celle du gazomètre, le débit diminuait et finissait par converger vers 0.

Les limites très étendues entre lesquelles le débit s'est maintenu constant autorisaient évidemment M. Hirn à admettre qu'il fût encore resté le même si l'on était parvenu à faire le vide absolu dans le récipient.

M. Hirn a calculé les vitesses d'écoulement au moyen de la formule (1). Pour le début de ses diverses expériences

toutes les formules proposées jusqu'à ce jour sont pratiquement équivalentes, même celle que l'on obtient en supposant la densité constante.

où la valeur de p_1 était $0^m,136$, il a obtenu les nombres suivants :

$$5555^m, \quad 5691^m, \quad 4374^m, \quad 4248^m, \quad 4362^m.$$

De plus la valeur de W étant constante quand la pression est très faible, il conclut de la même formule que la vitesse d'écoulement augmenterait indéfiniment si p_1 convergeait vers 0, de sorte qu'un gaz s'écoulant dans le vide absolu prendrait une vitesse infinie.

Ainsi que le fait, avec raison, remarquer M. Hirn, les vitesses calculées eussent été encore plus grandes si, les autres hypothèses restant les mêmes, on avait admis que le gaz recevait des parois de l'orifice assez de chaleur pour que la transformation pût être regardée comme isothermique.

Les valeurs mentionnées ci-dessus n'en sont pas moins inadmissibles, car elles sont en contradiction formelle, non seulement avec la théorie cinétique des gaz, mais avec les propriétés de ces corps considérées au point de vue de la Thermodynamique. Ainsi qu'on l'a déjà fait prévoir, au § 1, l'une des hypothèses faites par M. Hirn pour les calculer est absolument inexacte. Quand la pression p_1 dans le récipient était égale à $0^m,136$, la pression dans la section contractée avait une valeur bien supérieure et au moins égale à 5^m. C'est ce que je vais démontrer dans les paragraphes suivants.

§ 3. — *Formules de l'écoulement des gaz.*

Je considère un gaz parfait, obéissant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et je suppose le régime permanent établi, de sorte que la densité ρ, la pression p, les composantes u, v, w de la vitesse, les composantes u', v', w' de l'accélération sont de simples fonctions des coordonnées x, y, z et ne dépendent pas explicitement du temps t.

Un *filet fluide* est le faisceau formé par les trajectoires des molécules qui, à un moment donné, traversent nor-

malement un élément de surface ω infiniment petit. La forme d'un filet est invariable.

En regardant comme négligeables les forces extérieures dont l'influence sur le mouvement des gaz est généralement insignifiante, on a les trois équations

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+u'=0, \qquad \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}+v'=0, \qquad \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z}+w'=0$$

qui, multipliées respectivement par dx, dy, dz et ajoutées, donnent

$$u'dx+v'dy+w'dz+\frac{1}{\rho}dp=0.$$

Or x, y, z sont des variables indépendantes, de sorte que rien n'empêche de faire $dx=u\,dt$, $dy=v\,dt$, $dz=w\,dt$. Posant alors $V^2=u^2+v^2+w^2$, l'équation devient

$$d\left(\frac{1}{2}V^2\right)+\frac{1}{\rho}dp=0,$$

dans laquelle les différentielles sont prises le long d'un filet.

Soient V_0 la vitesse, p_0 la pression en un point déterminé d'un filet, on obtient, en intégrant,

$$V^2=V_0^2-2\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{\rho},$$

et, si l'on part d'un point du filet où la vitesse est très faible, on peut négliger V_0^2 devant V^2, de sorte qu'il reste simplement

$$V^2=2\int_{p}^{p_0}\frac{dp}{\rho}.$$

Pour expliciter l'intégrale, il faut connaître la relation qui existe, le long du filet, entre la densité ρ et la pression p. Lorsque ce filet est suffisamment éloigné des parois, on est conduit, en raison de la faible conductibilité des gaz, à regarder la transformation comme sensiblement adiabatique. Désignant alors par ρ_0 la densité en un point où la pression est p_0, on a

$$\rho=\rho_0\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}}.$$

Substituant dans la valeur de V^2 et effectuant l'intégration, on trouve

$$V^2 = \frac{2}{m-1}\,\frac{mp_0}{\rho_0}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right].$$

Cette équation, qui a été donnée par *Weisbach* [1], est généralement connue sous le nom de formule de *Zeuner*. Si l'on remarque que $\frac{mp_0}{\rho_0}$ représente le carré de la vitesse du son a qui correspond à la densité ρ_0 et à la pression p_0, on voit que la formule peut encore s'écrire

$$(1)\qquad V^2 = \frac{2}{m-1}\,a^2\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right];$$

elle fait varier la vitesse V entre zéro et $a\sqrt{\frac{2}{m-1}}$, quantité qui est la *vitesse limite d'écoulement du gaz dans le mouvement permanent* [2].

Lorsque le filet est en contact avec les parois de l'enveloppe ou qu'il en est très voisin, le gaz absorbe, pendant sa détente, une quantité de chaleur notable et la relation entre la pression et la densité diffère de celle qui a été admise pour arriver à la formule précédente. Si la quantité

(1) Les véritables auteurs de la formule de Zeuner sont MM. de Saint-Venant et Wantzel. Ils l'ont donnée dans un remarquable travail, publié en 1839 dans le *Journal de l'École Polytechnique*, où ils rapportent une série d'expériences exécutées par eux et dont les résultats sont tout à fait analogues à ceux qui ont été obtenus par M. Hirn. Mais ils sont loin d'être d'accord avec ce dernier dans les conséquences qu'ils déduisent de leurs expériences.

(2) Quand on fait abstraction de la permanence du mouvement, on trouve que la vitesse d'écoulement peut prendre des valeurs bien supérieures à la précédente, même en supposant que le gaz ne reçoive pas de chaleur du dehors pendant sa détente. J'ai démontré dans un autre travail (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 26 octobre 1885) qu'il existait néanmoins une limite à la vitesse que peut prendre le gaz abandonné à lui-même sous l'action de sa seule pression. Cette limite est égale à $a\,\frac{2}{m-1}$.

de chaleur absorbée était suffisante pour compenser le refroidissement occasionné par la détente, la température demeurant constante, la loi de Mariotte serait applicable et l'on aurait

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0}.$$

La formule générale donnerait, dans cette hypothèse,

$$V^2 = 2\frac{p_0}{\rho_0} \log \frac{p_0}{p} = \frac{2}{m} \frac{mp_0}{\rho_0} \log \frac{p_0}{p}$$

ou

(2) $$V^2 = a^2 \frac{2}{m} \log \frac{p_0}{p},$$

la caractéristique log désignant un logarithme népérien.

Cette formule, qui est due à *Navier*, doit être regardée comme une relation limite, car le réchauffement n'est jamais suffisant pour que le gaz conserve, pendant sa détente, une température constante; dans tous les cas elle ne pourrait convenir qu'aux filets qui se trouvent constamment dans le voisinage de l'enveloppe. Toutefois, si cette dernière se réduisait à un tube de faible diamètre, la formule de Navier pourrait donner des résultats plus voisins de la vérité que celle de Zeuner.

La formule (2) n'assigne aucune limite à la vitesse d'écoulement, car le second membre est infini pour $p = 0$, ce qui s'explique aisément, puisque le gaz est supposé, pendant la détente, recevoir de l'extérieur, sous forme de chaleur, une quantité indéfinie d'énergie.

Les formules précédentes ne peuvent être appliquées qu'avec quelques réserves à une veine de dimensions finies. Il faudrait, en toute rigueur, considérer individuellement les différents filets, déterminer leur figure et étudier les lois de la variation de la vitesse et de la pression quand on se déplace normalement aux filets; en d'autres termes, il faudrait déterminer toutes les intégrales du mouvement.

Cependant, quand il s'agit de l'écoulement par un orifice très étroit, il est naturel, en l'absence d'autres données,

de traiter la veine comme si elle constituait un filet unique, de dimensions latérales finies, mais très petites, ce qui permet d'appliquer les formules précédentes. Les lettres V et p désignent alors la vitesse et la pression moyennes dans une section faite normalement à l'axe de la veine.

§ 4. — *Sur une conséquence paradoxale des hypothèses de M. Hirn.*

On a mis en évidence dans le § 2 les hypothèses faites par M. Hirn pour déduire la vitesse d'écoulement du débit mesuré. Assimilant l'écoulement du gaz à celui des liquides, il a admis l'existence d'une section contractée de la veine située un peu en avant de l'orifice et a supposé que le coefficient de contraction était sensiblement constant pour un orifice donné. De plus il a regardé la pression dans la section contractée de la veine comme égale à la pression moyenne dans le récipient où pénétrait le fluide. Il n'est pas inutile de signaler un paradoxe singulier qui résulte, non de la formule de Zeuner ou de celle de Navier, comme le pense M. Hirn, mais uniquement des hypothèses qu'il a faites et dont l'une est, ainsi que je le montrerai plus loin, en contradiction avec la condition de continuité.

Soient V_1 la vitesse d'écoulement, ω_1 la section contractée de la veine où, d'après l'hypothèse, la pression est égale à la pression moyenne p_1 dans le récipient, ρ_1 la densité dans cette section, le débit W est égal à $V_1\omega_1\rho_1$.

Si l'on attribue à V_1 la valeur donnée par la formule de Zeuner, il faut prendre

$$\rho_1 = \rho_0 \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}}$$

et l'on a

$$W^2 = \frac{2a^2\omega_1^2\rho_0^2}{m-1}\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{2}{m}}\left[1-\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right].$$

Le débit W s'annule pour $p_1 = p_0$, ce qui était à pré-

voir; mais, d'après cette formule, il s'annule aussi pour $p_1 = 0$. De plus la valeur de W^2, regardée comme fonction de p_1, possède un maximum qui a lieu pour

$$p_1 = \left(\frac{2}{m+1}\right)^{\frac{m}{m-1}} p_0,$$

c'est-à-dire pour $\frac{p_1}{p_0} = 0,522$, si l'on adopte pour m la valeur $1,41$ qui correspond à l'air atmosphérique.

Ainsi, si les hypothèses de M. Hirn étaient exactes, il arriverait qu'en faisant accroître la pression p_1 dans le récipient depuis p_0 jusqu'à zéro, on verrait le débit augmenter jusqu'à ce que p_1 ait pris la valeur $0,522 p_0$; puis le débit diminuerait indéfiniment et convergerait vers zéro en même temps que p_1.

La formule de Navier, bien qu'elle n'assigne aucune limite à la vitesse d'écoulement, conduit du reste à un résultat tout semblable. Il faut en effet poser, si l'on adopte cette formule,

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{p_1}{p_0}$$

et l'on a

$$W^2 = \frac{2a^2 \omega_1^2 \rho_0^2}{m} \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^2 \log \frac{p_0}{p_1}.$$

Le débit s'annule encore pour $p_1 = p_0$ et pour $p_1 = 0$; de plus il atteint son maximum pour $p_1 = p_0 \sqrt{\frac{1}{e}}$, e désignant la base des logarithmes népériens, c'est-à-dire pour $p_1 = 0,607 p_0$.

De semblables résultats sont évidemment inadmissibles et M. Hirn n'a pas dû supposer un seul instant qu'ils pourraient être vérifiés par l'expérience. L'anomalie provient, comme je vais le montrer, de ce que l'hypothèse faite sur la pression qui existe dans la section contractée de la veine est erronée.

§ 5. — *Détermination de la pression dans la section contractée de la veine.*

Je vais chercher comment, le long d'un filet, la section ω varie avec la pression p. Soient V la vitesse et ρ la densité au point du filet où la section est ω, la permanence du mouvement exige que l'on ait

$$V\rho\omega = H, \qquad \text{d'où} \qquad \omega^2 = \frac{H^2}{V^2\rho^2},$$

H désignant une constante du même ordre de grandeur que ω.

Si la transformation est adiabatique, la formule précédente devient

$$(1) \qquad \omega^2 = \frac{H^2}{\frac{2a^2\rho_0^2}{m-1}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{m}}\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right]},$$

tandis qu'on aurait, dans le cas d'une transformation isothermique,

$$(2) \qquad \omega^2 = \frac{H^2}{\frac{2}{m}a^2\rho_0^2\left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \log\frac{p_0}{p}},$$

p_0 et ρ_0 désignant la pression et la densité au point du filet où la vitesse est sensiblement nulle.

Les équations (1) et (2) présentent le même caractère : dans chacune d'elles, le dénominateur du second membre est nul pour $p = p_0$ et pour $p = 0$; de plus il présente un maximum unique pour une valeur du rapport $\frac{p}{p_0}$ que l'on désignera par α. La valeur de α est 0,522 dans le cas de la transformation adiabatique; elle deviendrait 0,607 si la transformation était isothermique.

Considérant un filet dans lequel la pression diminue constamment à partir du point où la vitesse est négligeable, on voit que la section ω, extrêmement grande au début, diminue d'abord et décroît même jusqu'à l'extré-

mité si la pression finale p_1 n'est pas inférieure à αp_0. Mais, si la pression finale p_1 est plus petite que αp_0, la section du filet finit par se montrer croissante et elle augmenterait même indéfiniment si la pression finale était nulle.

Ainsi, quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ de la pression finale p_1 à la pression initiale p_0 est inférieur à une certaine quantité α, le filet présente un maximum de contraction; en ce point la pression est égale à αp_0, quel que soit p_1. La valeur de α est égale à 0,522, si la détente a lieu sans absorption de chaleur; elle devient 0,607 quand la température est maintenue constante; il est naturel d'admettre que, si le réchauffement du gaz pendant sa détente, tout en étant appréciable, était insuffisant pour maintenir sa température constante, la valeur de α serait comprise entre 0,522 et 0,607, nombres qui correspondent aux deux cas extrêmes.

Les résultats précédents sont très approximativement applicables à une veine gazeuse dont les dimensions latérales ne sont pas trop considérables. En outre, il y a lieu d'admettre que, dans les expériences d'écoulement, la pression dans la veine diminue toujours à mesure qu'on s'éloigne du point de départ et ne présente pas d'alternatives de croissance et de décroissance. Mais deux cas bien différents sont à distinguer suivant que la pression finale p_1 est supérieure ou inférieure à la pression αp_0 qui correspond au minimum de section d'un filet.

Si l'on a $p_1 > \alpha p_0$, la veine se contracte de plus en plus depuis l'origine jusqu'à ce que la pression soit devenue égale à p_1. Dans la section où l'aire atteint son minimum, la pression est donc bien égale à p_1 conformément à l'hypothèse de M. Hirn (§ 2 et 4). Mais, si $p_1 < \alpha p_0$, la veine commence par se contracter jusqu'au point où la pression est devenue égale à αp_0, puis elle se dilate de plus en plus jusqu'à ce que la pression ait atteint la valeur p_1. Ainsi, dans ce dernier cas, la pression dans la section contractée est indépendante de p_1 et toujours égale à αp_0.

La valeur de α étant un peu supérieure à $\frac{1}{2}$, il en résulte que, dans les expériences de M. Hirn, la pression dans la section contractée de la veine était toujours supérieure à la moitié de la pression dans le gazomètre.

M. Hirn, ayant supposé, dans son calcul des vitesses, que cette pression était dans tous les cas égale à p_1, a donc obtenu, pour ces vitesses, des valeurs tout à fait exagérées, lorsque la pression p_1 était très petite.

Les remarques qui précèdent permettent aussi d'expliquer pourquoi le débit restait sensiblement constant tant que la pression p_1 dans le récipient restait inférieure à une certaine limite; il suffit, pour rendre compte de ce phénomène, d'admettre que, p_1 restant inférieur à cette limite, l'aire de la section contractée demeurait à peu près invariable.

Il résulte aussi de ces remarques que les expériences analogues à celles de M. Hirn, où l'on se contente de mesurer le débit, ne peuvent servir à vérifier les formules d'écoulement que pour la partie de la veine où la pression n'est pas inférieure à αp_0. Pour déterminer expérimentalement ce qui se passe au delà de la section contractée de la veine, il faudrait procéder d'une tout autre manière.

§ 6. — *Comparaison des résultats des expériences de M. Hirn avec les formules théoriques. — Observations générales.*

Il s'agit maintenant de rechercher, en tenant compte des remarques faites au paragraphe précédent, si les expériences de M. Hirn sont d'accord avec les formules théoriques, et, parmi les deux formules, quelle est celle qui s'accorde le mieux avec les faits observés.

Si l'aire ω_1 de la section contractée de la veine était connue, la comparaison serait très simple. D'après le paragraphe précédent, la pression dans cette section serait p_1 si $p_1 > \alpha p_0$ et αp_0 dans le cas où p_1 serait inférieur à αp_0. On calculerait alors, pour chaque valeur de p_1, la densité ρ et

la vitesse V dans la section contractée en supposant la transformation adiabatique ou isothermique et l'on formerait le produit $V\omega_1\rho$ que l'on comparerait au débit mesuré W.

Mais la section ω_1 est inconnue. M. Hirn, il est vrai, a cherché à la déterminer par des expériences préliminaires; mais il opérait avec de très faibles différences de pressions, de telle sorte que le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ était très voisin de l'unité. Or rien n'autorise à admettre *a priori*, comme l'a fait M. Hirn, que le coefficient de contraction est indépendant du rapport $\frac{p_1}{p_0}$. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que sa valeur ne surpasse jamais l'unité.

On est ainsi conduit à prendre pour inconnue l'aire ω_1 de la section contractée ou le coefficient de contraction $\frac{\omega_1}{\Omega}$ et à le calculer pour la formule

$$\frac{\omega_1}{\Omega} = \frac{W}{\Omega\rho V},$$

les valeurs de V et de ρ étant celles qui correspondent soit à la transformation adiabatique (formule de Zeuner), soit à la transformation isothermique (formule de Navier). La comparaison des valeurs obtenues avec les deux formules permet, comme on le verra plus loin, de juger quelle est celle des deux hypothèses qui concorde le mieux avec la réalité.

Mais, pour appliquer la formule ci-dessus, il faut attribuer à ρ et à V les valeurs qui correspondent à la section contractée, où la pression n'est pas toujours égale à la pression finale p_1. Si, par exemple, on suppose la transformation adiabatique, il faut prendre

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}}, \qquad V = a\sqrt{\frac{2}{m-1}}\sqrt{1-\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}},$$

lorsque p_1 est supérieur ou égal à $0,522 p_0$. Si l'on a, au contraire, $p_1 < 0,522 p_0$, il faut poser

$$\rho = \rho_0 (0,522)^{\frac{1}{m}}, \qquad V = a\sqrt{\frac{2}{m-1}}\sqrt{1-(0,522)^{\frac{m-1}{m}}}.$$

De même, quand on regarde la transformation comme isothermique, on a

$$\rho = \rho_0 \frac{p_1}{p_0}, \qquad V^2 = a^2 \frac{2}{m} \log \frac{p_0}{p_1},$$

lorsque p_1 est inférieur ou égal à $0,607 p_0$, tandis que pour les valeurs de p_1 inférieures à $0,607 p_0$, il faut prendre constamment

$$\rho = 0,607 \rho_0, \qquad V^2 = a^2 \frac{2}{m} \log \frac{1}{0,607}.$$

Les calculs qui viennent d'être indiqués ont été appliqués aux résultats que M. Hirn a inscrits dans le Tableau général résumant ses expériences. Il a inscrit dans ce Tableau les volumes des gaz à la température et à la pression du gazomètre qui s'écoulaient pendant une série d'intervalles Δt égaux entre eux. Chacune de ces valeurs représente le produit $\frac{W}{\rho_0} \Delta t$. Le même Tableau renferme les valeurs des pressions dans le récipient au commencement et à la fin de chaque intervalle Δt. C'est la moyenne de ces deux pressions que l'on a considérée comme représentant la valeur de p_1.

La pression dans le récipient était constamment variable, de sorte que le mouvement n'était pas rigoureusement permanent. De plus, la pression n'était mesurée qu'en un point du récipient et la pression moyenne différait toujours un peu de celle que l'on observait. Ces circonstances entraînaient forcément des erreurs qui, assez peu importantes au début de chaque expérience, où la différence des pressions extrêmes était considérable, cessaient d'être négligeables quand la pression dans le récipient était devenue voisine de celle du gazomètre. Ainsi, dans certaines expériences de M. Hirn, on peut remarquer que l'écoulement continuait à se produire après que la pression indiquée par le manomètre dans le récipient était devenue égale à la pression dans le gazomètre. Il est clair que la comparaison des formules et des expériences devient alors illusoire.

C'est pourquoi l'on s'est dispensé de tenir compte des résultats obtenus dans les derniers instants des expériences où le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ des pressions extrêmes était très voisin de l'unité.

§ 7. — *Comparaison des formules et des résultats des expériences exécutées avec les ajutages coniques.*

Lorsque l'écoulement s'opère par un orifice muni d'un ajutage conique convergent, la contraction de la veine doit s'effectuer en majeure partie dans l'ajutage, et le coefficient de contraction doit différer assez peu de l'unité, surtout quand la pression finale p_1 est très faible, car alors la veine doit se dilater presque dès sa sortie de l'ajutage.

Il est donc naturel d'étudier tout d'abord les résultats obtenus avec les ajutages coniques, puisqu'on possède, pour ce cas, quelques indications sur la valeur du coefficient de contraction. Les Tableaux suivants renferment les valeurs du rapport $\frac{\omega_1}{\Omega}$ calculées en supposant la transformation adiabatique. On y a ajouté les vitesses dans la section contractée, vitesses qui ont été calculées par la formule de Zeuner.

TABLEAU I.

Ajutage conique convergent..... 13° d'ouverture
Section de l'orifice de sortie..... $0^{mq},00001867$
p_0 .... $10^m,1617$
Température.................... 8°

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
0,017	m 309,5	1,004	0,216	m 309,5	1,004
0,025	309,5	1,004	0,259	309,5	1,004
0,049	309,5	1,004	0,302	309,5	1,004
0,088	309,5	1,004	0,344	309,5	1,004
0,130	309,5	1,004	0,385	309,5	1,004
0,173	309,5	1,004	0,426	309,5	1,004

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,473	309,5	1,000	0,820	176,6	0,971
0,514	309,5	1,000	0,851	159,6	0,964
0,548	298,6	1,008	0,884	139,7	0,970
0,589	281,8	0,991	0,909	125,4	0,953
0,629	265,0	0,984	0,927	109,6	0,949
0,668	248,0	0,981	0,946	94,0	0,938
0,707	231,0	0,974	0,962	78,6	0,947
0,747	212,5	0,958	0,975	63,7	0,948
0,786	195,6	0,963			

Tableau II.

Ajutage conique convergent de..	13° d'ouverture
Section de l'orifice de sortie.....	0^{mq},00001867
p_0	10^{m},476
Température	13°

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,022	312,2	1,000	0,600	279,7	0,986
0,036	312,2	1,000	0,640	262,5	0,982
0,058	312,2	1,000	0,679	245,4	0,977
0,097	312,2	1,000	0,722	226,1	0,950
0,139	312,2	1,000	0,764	206,4	0,947
0,182	312,2	1,000	0,800	188,8	0,943
0,225	312,2	1,000	0,833	171,4	0,941
0,268	312,2	1,000	0,863	154,4	0,950
0,311	312,2	1,000	0,890	137,5	0,935
0,353	312,2	1,000	0,914	120,9	0,932
0,395	312,2	1,000	0,937	104,3	0,934
0,436	312,2	1,000	0,953	88,7	0,915
0,477	312,2	1,000	0,967	74,7	0,946
0,518	312,2	1,000	0,976	62,0	0,924
0,559	296,7	1,005			

Tableau III.

Ajutage conique convergent de..	9° d'ouverture
Section de l'orifice de sortie.....	0^{mq},00004964
p_0	10^{m},190
Température	15°,75

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,017	313,8	1,001	0,555	299,9	0,980
0,031	313,8	1,001	0,624	271,7	0,990
0,051	313,8	1,001	0,690	241,9	0,980
0,101	313,8	1,001	0,753	212,6	0,994
0,192	313,8	1,001	0,811	183,6	0,988
0,278	313,8	1,001	0,862	157,3	0,977
0,346	313,8	1,001	0,904	128,5	0,971
0,412	313,8	1,001	0,939	102,3	0,976
0,488	313,8	0,991	0,962	79,6	0,932

Dans chacun de ces Tableaux, les valeurs calculées du coefficient de contraction $\frac{\omega_1}{\Omega}$ se montrent légèrement croissantes à mesure que le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ diminue; elles convergent vers une limite extrêmement voisine de l'unité et diffèrent fort peu de cette limite dès que le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ devient inférieur à $\frac{1}{2}$. L'ensemble des résultats est donc d'accord avec les prévisions théoriques et paraît justifier l'emploi de la formule de Zeuner.

On remarquera que, lorsque le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ est très voisin de l'unité, les valeurs de $\frac{\omega_1}{\Omega}$ indiquées par les différents Tableaux ne sont pas les mêmes et présentent de grandes irrégularités, bien qu'elles soient toutes supérieures à 0,9. Cette circonstance est de nature à inspirer des doutes sur les conclusions que l'on peut tirer de la dernière phase des expériences où les erreurs commises dans l'évaluation de la pression moyenne dans le récipient prennent une grande importance pour le calcul du coefficient de contraction.

Du reste, dans les expériences préliminaires faites par M. Hirn pour déterminer le coefficient de contraction, il opérait avec de très faibles différences de pression et par un procédé susceptible d'une grande précision. Il a

calculé le rapport $\frac{\omega_1}{\Omega}$ par la méthode qui vient d'être suivie et en faisant usage de la formule de Zeuner; les nombres qu'il a obtenus sont notablement supérieurs à ceux qui, dans les Tableaux précédents, correspondent aux valeurs du rapport $\frac{p_1}{p_0}$ voisines de l'unité. Ainsi, pour l'ajutage conique de 13° d'ouverture, M. Hirn avait trouvé $\frac{\omega_1}{\Omega} = 0,984$, et, pour l'ajutage de 9° d'ouverture, $\frac{\omega_1}{\Omega} = 0,973$.

Si l'on considère ces nombres, qui résultent d'expériences très précises, comme les véritables limites inférieures du coefficient de contraction, on voit que les variations de ce dernier sont presque insensibles.

Quant à la limite supérieure, d'après le Tableau II, elle serait rigoureusement égale à l'unité, et même les Tableaux I et III lui assigneraient une valeur un peu supérieure à 1. La différence, il est vrai, n'atteint jamais un demi-centième, et elle est évidemment de l'ordre des erreurs d'expériences. De plus, ce résultat paradoxal peut trouver son explication dans ce fait que le mouvement n'était pas rigoureusement permanent, ce qui a pu avoir pour conséquence une augmentation du débit dans les premiers instants.

Toutefois, on peut se demander si cette légère anomalie ne proviendrait pas de ce qu'on a négligé la chaleur absorbée par le gaz dans son passage à travers l'orifice, pour supposer la transformation adiabatique. En d'autres termes, cette chaleur absorbée, qui a pour conséquence un accroissement de vitesse, ne contribuerait-elle pas à augmenter le débit? S'il en était réellement ainsi, le débit devrait augmenter avec la chaleur absorbée et serait le plus grand possible si le réchauffement était assez grand pour que la transformation pût être regardée comme isothermique, auquel cas la formule de Navier serait applicable.

Mais c'est en réalité le contraire qui a lieu, ainsi qu'on peut en juger par le Tableau suivant où, partant des expé-

riences qui font l'objet du Tableau II, on a mis en regard les vitesses d'écoulement et les valeurs du coefficient de contraction calculées au moyen des formules de Zeuner et de Navier.

Tableau IV.

Ajutage conique convergent de..	13° d'ouverture
Section de l'orifice de sortie.....	0^{mq},00001867
p_0..............................	10^{m},476
Température....................	13°

Comparaison des résultats fournis par les formules de Zeuner et de Navier.

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée. Formules de Zeuner.	de Navier.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$. (Zeuner.)	(Navier.)
	m	m		
0,022	312,2	286,7	1,000	1,142
.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....
0,477	312,2	286,7	1,000	1,142
0,518	312,2	286,7	1,000	1,142
0,559	296,7	286,7	1,005	1,135
0,600	279,7	286,7	0,986	1,103
0,640	262,5	271,2	0,982	1,083
0,679	245,4	252,3	0,977	1,063
0,722	226,1	231,4	0,950	1,020
0,764	206,4	210,4	0,947	1,005
0,800	188,8	191,9	0,943	0,991
0,833	171,4	173,7	0,941	0,980
0,863	154,4	155,9	0,950	0,981
0,890	137,5	138,5	0,935	0,960
0,914	120,9	121,4	0,932	0,948
0,937	104,3	104,7	0,934	0,948
0,953	88,7	88,9	0,915	0,926
0,967	74,7	74,8	0,946	0,952
0,976	62,0	62,0	0,924	0,927

On peut faire, au sujet de ce Tableau, les observations suivantes :

La formule de Navier assigne à la vitesse, dans la sec-

tion contractée, une valeur un peu supérieure à celle qui correspond à la formule de Zeuner, du moins pour les valeurs de $\frac{p_1}{p_0}$ inférieures à 0,607; la différence, d'abord extrêmement faible, se montre croissante quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ diminue. D'autre part, la valeur du rapport $\frac{p_1}{p_0}$, auquel correspond le maximum de contraction de la veine, est plus grand pour la transformation isothermique que pour la transformation adiabatique (0,607 au lieu de 0,522); il en résulte que la vitesse limite, dans la section contractée, est plus petite avec la formule de Navier qu'avec celle de Zeuner.

Quant au coefficient de contraction, calculé dans les deux hypothèses, il se montre, en moyenne, croissant avec le rapport $\frac{p_0}{p_1}$. Mais, tandis que sa valeur limite est égale à l'unité dans l'hypothèse de l'adiabatisme, on trouve que, si la transformation avait été isothermique, ce coefficient de contraction aurait dû être égal à 1,142, tant que le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ était inférieur à $\frac{1}{2}$. Ce nombre 1,142 est beaucoup trop supérieur à l'unité pour que l'anomalie puisse être attribuée à de simples erreurs d'expériences, de sorte que l'emploi de la formule de Navier conduit à des conséquences inadmissibles.

Le débit étant donné, la formule de Navier assigne au coefficient de contraction une valeur plus grande que celle de Zeuner. Inversement, si le coefficient de contraction était donné, le débit calculé serait plus grand avec la formule de Zeuner qu'avec celle de Navier. Plus généralement, si l'on pose

$$W^2 = \omega_1^2 \rho_0^2 \frac{2a^2}{m-1} \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{2}{m}} \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right],$$

où m est supérieur à l'unité, la quantité W est une fonction de m qui décroît avec la variable et qui atteint sa plus petite valeur quand on y fait $m = 1$, auquel cas on

retombe sur le débit donné par la formule de Navier.

Or l'effet du réchauffement équivaut approximativement à diminuer la valeur normale de m. Si donc le gaz recevait, dans son passage à travers l'ajutage, une quantité appréciable de chaleur, le débit correspondant à une valeur donnée de ω_1 serait diminué sensiblement, de sorte que, pour rendre compte des faits observés, il faudrait attribuer au coefficient de contraction des valeurs supérieures à celles qui sont inscrites dans les Tableaux I, II et III. Pour les grandes différences de pression, le coefficient de contraction serait ainsi notablement supérieur à l'unité. L'absurdité de cette conclusion oblige à admettre que le réchauffement du gaz, dans son passage à travers l'ajutage, est tout à fait insignifiant, de sorte que la transformation peut être regardée comme rigoureusement adiabatique.

Les observations théoriques relatives au débit sont confirmées par une expérience de M. Hirn, qui, chauffant artificiellement un ajutage conique et augmentant ainsi le réchauffement du gaz, a constaté une diminution sensible du débit.

Les résultats des expériences exécutées avec les ajutages coniques confirment donc très nettement les conclusions tirées des équations de l'Hydrodynamique et montrent de plus que la transformation subie par le gaz doit être regardée comme presque rigoureusement adiabatique, de sorte que la formule de Zeuner est celle qui doit être employée pour calculer les vitesses d'écoulement.

Mais, pour appliquer cette formule au calcul du débit, il faut connaître le coefficient de contraction et la pression dans la section contractée. Cette dernière doit être regardée comme égale à la pression finale p_1, si celle-ci n'est pas inférieure à $0,522\,p_0$; dans le cas contraire, elle a toujours pour valeur $0,522\,p_0$.

Quant au coefficient de contraction, il augmente légèrement avec le rapport $\frac{p_1}{p_0}$, du moins quand il s'agit d'aju-

tages coniques analogues à ceux dont M. Hirn a fait usage; il converge alors vers l'unité quand $\frac{p_0}{p_1}$ croît indéfiniment. Les expériences spéciales exécutées par M. Hirn, pour le cas des faibles différences de pression, autorisent à regarder la limite inférieure du coefficient de contraction comme égale à 0,97. Dans la pratique, il n'y a aucun inconvénient à regarder le coefficient de contraction qui correspond aux ajutages coniques comme constamment égal à l'unité.

Lorsque la pression finale p_1 est inférieure à $0,522\, p_0$, la vitesse du fluide augmente encore au delà de la section contractée; mais les expériences de M. Hirn ne peuvent fournir aucune indication sur la manière dont la vitesse varie ultérieurement. Toutefois, il y a lieu de supposer que ces variations de la vitesse continuent à être régies par la formule de Zeuner, du moins tant que la température du gaz ne s'est pas suffisamment abaissée pour qu'il cesse d'obéir aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Dans la section où se produit le maximum de contraction, la température du gaz est déjà fortement réduite. En effet, la transformation étant adiabatique, on a, en désignant par T la température absolue en un point de la veine et par T_0 celle qui correspond au point où la pression est p_0,

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{m-1}{m}};$$

si l'on fait $\frac{p}{p_0} = 0,522$, on trouve $T = 0,828\, T_0$. Ainsi, pour l'expérience qui fait l'objet du Tableau n° 2, la température initiale étant égale à 13°, on a $T_0 = 286°$; il en résulte que, dans la section contractée, l'abaissement de température $T_0 - T$ était égal à 49°.

§ 8. — *Discussion des autres expériences de M. Hirn.*

Il reste à étudier les autres expériences de M. Hirn. Celles que l'on vient d'examiner vérifiant l'hypothèse de la détente adiabatique, ainsi que la formule de Zeuner qui

en est la conséquence, il est clair que cette hypothèse peut également être admise pour le cas où l'écoulement s'opère par un orifice pratiqué en mince paroi, car l'influence du réchauffement doit être moins sensible encore qu'avec un ajutage. Les résultats des expériences permettent dès lors de calculer, par la méthode déjà employée précédemment, le coefficient de contraction $\frac{\omega_1}{\Omega}$; on pourra ainsi reconnaître comment ce coefficient varie avec le rapport $\frac{p_1}{p^0}$. Les Tableaux suivants renferment les résultats des calculs exécutés sur les expériences relatives aux deux orifices en minces parois et à l'ajutage conico-cylindrique.

TABLEAU V.

Orifice à minces parois de $0^{mq},00001257$ de section
p_0........................ $10^m,202$
Température............ $7°,5$

Rapport $\frac{p^1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,019	308,6	0,839	0,659	251,1	0,707
0,052	308,6	0,839	0,694	236,0	0,704
0,104	308,6	0,839	0,727	221,2	0,691
0,154	308,6	0,839	0,758	206,7	0,670
0,202	308,6	0,839	0,789	192,0	0,657
0,249	308,6	0,839	0,817	177,8	0,652
0,295	308,6	0,835	0,842	164,2	0,649
0,340	308,6	0,825	0,866	150,5	0,656
0,388	308,6	0,814	0,887	137,7	0,640
0,426	308,6	0,798	0,907	124,4	0,636
0,467	308,6	0,788	0,925	111,0	0,634
0,508	308,6	0,772	0,940	98,9	0,606
0,548	297,9	0,759	0,954	87,0	0,609
0,586	282,1	0,738	0,965	75,4	0,599
0,623	266,4	0,728			

TABLEAU VI.

Orifice à minces parois de $0^{mq},00002552$ de section
p_0........................ $10^m,310$
Température............ $6°,75$

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,031	308,8	0,851	0,682	241,3	0,700
0,076	308,8	0,851	0,716	226,4	0,687
0,128	308,8	0,851	0,749	213,6	0,662
0,179	308,8	0,841	0,780	196,3	0,660
0,278	308,8	0,823	0,814	179,5	0,673
0,320	308,8	0,810	0,848	161,3	0,661
0,359	308,8	0,809	0,874	145,8	0,640
0,399	308,8	0,800	0,897	131,0	0,640
0,450	308,8	0,797	0,918	119,4	0,609
0,483	308,8	0,766	0,936	101,5	0,627
0,528	306,5	0,742	0,951	89,9	0,624
0,566	290,5	0,716	0,964	77,0	0,615
0,604	273,7	0,710	0,974	64,9	0,601
0,645	257,5	0,702	0,982	53,6	0,604

TABLEAU VII.

Ajutage conico-cylindrique de... 9° d'ouverture
Section du cylindre............. 0^{mq},00001772
Température.................... 6°,2

Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.	Rapport $\frac{p_1}{p_0}$.	Vitesse dans la section contractée.	Valeur de $\frac{\omega_1}{\Omega}$.
	m			m	
0,022	308,5	0,960	0,580	284,4	0,938
0,036	308,5	0,960	0,616	269,6	0,925
0,059	308,5	0,960	0,651	254,8	0,915
0,095	308,5	0,960	0,691	237,2	0,917
0,133	308,5	0,960	0,732	219,1	0,925
0,172	308,5	0,960	0,765	203,6	0,921
0,211	308,5	0,960	0,796	188,2	0,923
0,250	308,5	0,960	0,826	174,5	0,909
0,288	308,5	0,960	0,853	157,8	0,908
0,325	308,5	0,953	0,878	143,0	0,904
0,363	308,5	0,953	0,901	128,3	0,910
0,400	308,5	0,953	0,921	113,9	0,907
0,436	308,5	0,946	0,939	99,7	0,832
0,473	308,5	0,946	0,955	85,7	0,903
0,509	308,5	0,946	0,968	72,1	0,904
0,545	299,1	0,953			

Lorsque l'écoulement s'opère par un orifice en mince paroi, il résulte des Tableaux V et VI que le coefficient de contraction $\frac{\omega_1}{\Omega}$ varie entre des limites assez étendues, en même temps que le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ des pressions extrêmes; il croît quand ce rapport diminue; sa limite supérieure, dont il diffère très peu lorsque $\frac{p_1}{p_0}$ devient inférieur à 0,3, serait égale à 0,845 environ. Quant à sa limite inférieure, les Tableaux lui assigneraient une valeur à peu près égale à 0,6. Toutefois, cette limite ne peut être regardée comme déterminée avec une grande précision par les expériences que l'on vient d'étudier, à cause de l'importance que prennent, pour les derniers instants de l'écoulement, les erreurs commises dans l'évaluation de la pression moyenne dans le récipient. Il n'est pas inutile de rappeler que les expériences préalables exécutées par M. Hirn, avec de très faibles différences de pression, en vue de déterminer directement le coefficient de contraction, assignaient à ce dernier une valeur égale à 0,634.

Si l'on admet ce dernier nombre, on doit regarder le coefficient de contraction comme variant entre 0,634 et 0,845 quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ des pressions extrêmes diminue de 1 à zéro.

Pour calculer *a priori* le débit dans le cas de l'écoulement par un orifice en mince paroi, il serait évidemment nécessaire de tenir compte de la variation du coefficient de contraction. Les données renfermées dans le Tableau V et le Tableau VI font connaître la valeur qu'il convient d'attribuer à ce coefficient dans chaque cas particulier.

Le Tableau VII est relatif aux résultats obtenus avec l'ajutage conico-cylindrique. Le coefficient de contraction se montre encore croissant quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ diminue; mais les variations sont bien moins importantes qu'avec

les orifices à minces parois. La limite supérieure étant égale à 0,960, la limite inférieure différerait peu de 0,9. Les expériences préalables, exécutées par M. Hirn avec de faibles différences de pression, l'avaient d'ailleurs conduit à attribuer à ce coefficient une valeur égale à 0,901.

On voit que le coefficient de contraction est toujours plus grand avec l'ajutage conico-cylindrique que dans le cas où l'orifice est simplement percé en mince paroi. Ce résultat était facile à prévoir, car la contraction de la veine doit s'effectuer presque entièrement dans la partie conique de l'ajutage.

§ 9. — *Résumé et conclusions.*

Il résulte de cette discussion que les résultats des expériences de M. Hirn sont complètement d'accord avec les formules que l'on déduit des équations de l'Hydrodynamique et qu'ils en constituent une remarquable vérification; mais les conclusions que leur auteur en avait tirées sont inexactes. En particulier, la vitesse dans la section contractée de la veine, bien loin d'atteindre des valeurs supérieures à 4000^m, ainsi qu'avait cru pouvoir l'affirmer M. Hirn, ne dépassait guère 300^m. Il est vrai que, dans le cas des grandes différences de pression, la vitesse croissait encore au delà de la section contractée; mais il y a tout lieu de supposer, malgré l'absence de vérification directe, que le mouvement continuerait à être régi par les mêmes formules, du moins tant que l'abaissement de température provenant de la détente était insuffisant pour rendre inapplicables les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Une autre conséquence remarquable résulte de ces expériences, surtout de celles qui ont été exécutées avec les ajutages coniques : c'est que le réchauffement subi par le gaz pendant sa détente est tout à fait insignifiant, du moins jusqu'au point où la veine présente son maximum de con-

traction. C'est donc à la formule de Zeuner, déduite de l'hypothèse d'une transformation adiabatique, qu'il faut avoir recours dans les applications. La formule de Navier, qui correspond à une transformation isothermique, conduirait à assigner au débit des valeurs notablement trop faibles quand la différence des pressions extrêmes devient considérable. Cette remarque a son importance, car les deux formules fournissent pour la vitesse dans la section contractée des valeurs assez peu différentes, de sorte qu'au premier abord on serait disposé à les regarder comme pratiquement équivalentes.

Je vais maintenant, pour terminer, résumer les principales conséquences des expériences de M. Hirn :

1° L'écoulement des gaz, dans le cas du régime permanent, s'effectue conformément aux lois de l'Hydrodynamique.

2° Dans les circonstances ordinaires, le réchauffement du gaz pendant la détente est insensible, de sorte que la transformation qu'il subit doit être regardée comme adiabatique.

3° La formule d'écoulement, dite de Weisbach ou de Zeuner, bien qu'elle ne puisse être établie rigoureusement que pour un filet, s'applique encore avec une grande exactitude à une veine de dimensions finies.

4° Quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ des pressions extrêmes est supérieur à 0,522 [1], la veine se contracte de plus en plus à mesure qu'on s'éloigne du point où la pression est p_0; sa section la plus faible est donc celle où la pression est devenue égale à p_1.

---

[1] Ce nombre 0,522 correspond au cas où le rapport m des chaleurs spécifiques est égal à 1,41. Si la valeur de m était différente, il faudrait remplacer 0,522 par $\left(\frac{1}{m+1}\right)^{\frac{m}{m-1}}$.

5° Lorsque le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ est plus petit que 0,522, la veine, après s'être contractée, se dilate. Il existe donc une section de contraction maximum dans laquelle la pression est égale à $0,522 p_0$ quel que soit p_1. C'est la section de contraction maximum qu'il faut toujours considérer quand il s'agit de calculer le débit.

6° Le débit peut, d'après ce qui précède, être aisément évalué quand on connaît le coefficient de contraction. Mais ce dernier ne dépend pas uniquement de la figure de l'orifice; il varie aussi avec le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ des pressions extrêmes et se montre croissant quand ce rapport diminue.

7° Quand le rapport $\frac{p_1}{p_0}$ devient inférieur à une certaine limite, le coefficient de contraction reste sensiblement constant, pour un même orifice. Cette constance se manifeste, pour les orifices percés en mince paroi, dès que $\frac{p_1}{p_0}$ est inférieur à 0,3, et, pour les orifices munis d'ajutages coniques convergents, dès que $\frac{p_1}{p_0}$ est plus petit que $\frac{1}{2}$. La pression dans la section contractée étant dans ce cas toujours égale à $0,522 p_0$, il en résulte que le débit reste sensiblement constant, quelle que soit la pression finale p_1, pourvu qu'elle reste inférieure à la limite en question.

8° Lorsque l'écoulement s'effectue par un ajutage conique convergent, les variations du coefficient de contraction sont très faibles. Sa limite supérieure est égale à l'unité; quant à sa limite inférieure, correspondant au cas où les pressions p_0 et p_1 sont peu différentes, elle paraît être voisine de 0,97. Il n'y aurait donc, dans la pratique, que peu d'inconvénient à attribuer à ce coefficient de contraction une valeur constante et égale à l'unité; l'erreur relative commise dans l'évaluation du débit ne dépasse jamais $\frac{3}{100}$.

9° Pour un orifice à minces parois, le coefficient de contraction varie entre 0,634 et 0,845. Les variations sont

alors trop grandes pour être négligées dans la pratique. On peut faire usage du Tableau V ou du Tableau VI pour déterminer la valeur qu'il faut attribuer à ce coefficient dans chaque cas particulier.

10° Enfin, dans le cas d'un ajutage conico-cylindrique, le coefficient de contraction varie entre 0,9 et 0,960, conformément au Tableau VII.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR LES MEILLEURS MOYENS DE PRODUIRE DES SONS PURS ET CONSTANTS DANS DES TUYAUX ET SPÉCIALEMENT SUR L'INFLUENCE DE LA MATIÈRE, DE LA FORME, DU DIAMÈTRE ET DE L'ÉPAISSEUR DES ORIFICES SONORES;

Par M. BOUTET.

Avant et pendant mes *Recherches expérimentales sur les tuyaux sonores de forme conique* (Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1870, 3e série, t. XXI, p. 150), j'avais dû me livrer à de nombreux essais sur les meilleures conditions de faire vibrer les tuyaux que j'avais fait construire et d'en obtenir des sons d'une durée et d'une pureté aussi parfaites que possible.

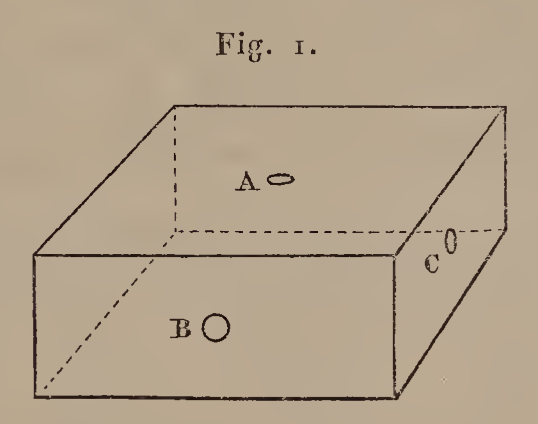
Ces essais avaient donné lieu à un certain nombre de remarques qui m'ont engagé à reprendre méthodiquement cette partie de mes travaux sur l'acoustique et à vérifier quelle influence pourraient spécialement exercer sur le son la *matière*, la *forme*, le *diamètre* et l'*épaisseur* des orifices sonores.

Ayant eu recours au même mode général d'expérimentation, je me bornerai à rappeler qu'en dehors de la soufflerie si simple, si commode et si puissante, qu'il m'est facile d'établir partout où je dispose d'une pression d'eau suffisante, j'emploie, comme Masson dans ses *Études expéri-*

mentales sur le mouvement des fluides et sa théorie nouvelle des instruments à vent (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1854, p. 333), une boîte rectangulaire, percée en A sur la face supérieure et successivement en B ou en C sur la face inférieure ou l'une des faces latérales; je la place simplement sur une table et elle tient lieu du sommier d'une soufflerie ordinaire.

Le vent arrive par l'ouverture B ou par l'ouverture C : c'est le mouvement direct; mais on peut produire ce mouvement en sens inverse : c'est le mouvement aspiratoire.

Fig. 1.



On adapte les divers orifices sonores à l'ouverture A, audessus de laquelle sont successivement placés les tuyaux, d'après la méthode de Masson. Ce sont les mêmes tuyaux qui ont servi pour mon travail précédent; en voici la nomenclature :

Tuyau.	Conique ou cylindrique.	Longueur.	Diamètre aux extrémités.
(*a*)	cylindrique	60	3ᶜ
(*b*)	conique	60	3ᶜ et 6ᶜ
(*c*)	»	60	3ᶜ et 9ᶜ
(*d*)	»	60	3ᶜ et 12ᶜ
(*e*)	»	60	3ᶜ et 30ᶜ
(*f*)	»	60	1ᶜ et 6ᶜ
(*g*)	cylindrique	60	6ᶜ
(*h*)	»	40	3ᶜ
(*i*)	conique	40	3ᶜ et 6ᶜ
(*j*)	»	40	3ᶜ et 8ᶜ

Tuyau.	Conique ou cylindrique.	Longueur.	Diamètre aux extrémités.
(*k*)	cylindrique	20	$2^c,5$
(*l*)	conique	20	$2^c,5$ et 2
(*m*)	cylindrique	12	2^c

On lit dans le Mémoire précité de M. Masson, page 356, que « les sons qu'un même tuyau peut rendre ne dépendent pas des diamètres des orifices sonores », mais que « les sons graves sont plus facilement obtenus par des plaques minces et des ouvertures d'un plus grand diamètre » ; et, d'après ce qu'il ajoute aux pages 339 et 340, le même physicien a cru devoir attribuer à l'insuffisance de sa soufflerie de n'avoir pu faire vibrer des disques de 2^{mm} d'épaisseur, ni rendre sonores des orifices plus grands que ceux qu'il a employés.

De son côté, M. Wertheim, dans son *Mémoire sur la vitesse du son dans les liquides* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIII, p. 434), rapporte, à la page 448, diverses expériences qui montrent toute la difficulté de choisir le vrai son fondamental d'un tuyau. Ainsi, en augmentant graduellement la pression, immédiatement après avoir produit le son le plus grave qu'il put d'abord tirer de ses tuyaux, il avait obtenu différents harmoniques, puis un nouveau son fondamental plus grave que le premier. La valeur de ce son dépend donc, d'après cet habile expérimentateur, de la pression sous laquelle on agit.

Dulong a remarqué, en outre, qu'en maintenant la pression constante, il suffisait quelquefois d'agiter l'air au-dessus de l'embouchure pour passer d'un son à son octave.

Ces faits sont venus confirmer l'utilité d'un travail destiné à dissiper au moins quelques-unes des incertitudes qui accompagnent la production et l'appréciation des sons dans les tuyaux sonores de formes diverses, surtout quand on fait varier les orifices par lesquels on ébranle les colonnes fluides.

TABLEAUX D'EXPÉRIENCES.

Première série.

Dans les cinq premiers Tableaux de cette série, la caisse est percée de deux ouvertures se correspondant sur deux faces opposées; il n'y a production de son que par le mouvement aspiratoirc de l'air. Pour toute la série, je n'emploie qu'un seul tuyau et un orifice d'un diamètre constant. L'épaisseur de la plaque, qui est métallique, est seule variable.

Tuyau (*c*) : longueur $0^m,60$; diamètres aux deux bouts $0^m,03$ et $0^m,09$.
Orifice : $0^m,007$ de diamètre.

E (1).	D ou R (2).	CD ou A (3).	P (4).	L (5)	N (6).	Remarques.
mm 1	D ou R	CD ou A	quelconque.	mm »	»	Pas de son.
2	D	A	de 26^{mm} à 50^{mm}	»	ut_1	Cc son ne sc produit qu'en provoquant sa formation avec la voix.
3	D	A	de 17^{mm} à 22^{mm}	»	ut_1	
			de 32^{mm} à 80^{mm}	»	ut_2	
			de 80^{mm} à 130^{mm}	»	sol_2	
4	D	A	de 14^{mm} à 27^{mm}	»	ut_1	
			de 27^{mm} à 32^{mm}	»	Id.	Il faut provoquer sa formation avec la voix.
			de 60^{mm} à 75^{mm}	»	ut_2	
			à 120^{mm}	»	sol_2	A peine sensiblc.

(1) Épaisseur du disque.
(2) Tuyau droit ou renversé.
(3) Courant direct en aspiration de l'air.
(4) Pression en millimètres d'eau.
(5) Longueur de corde du sonomètre.
(6) Note.

Tuyau (*c*) : longueur 0m,60 ; diamètres aux deux bouts 0m,03 et 0m,09.
Orifice : 0m,007 de diamètre.

E (1).	D ou R (2).	CD ou A (3)	P (4).	L (5).	N (6).	Remarques.
mm				mm		
5	D	A	de 30mm à 46mm	»	ut_1	
			de 46mm à 61mm	»	Id.	En le renforçant avec la voix.
			de 7mm à 150mm	»	ut_2	
6	D	CD	de 17mm à 50mm	858	ut_1	
			de 50mm à 120mm	425	ut_2	
			à 180mm	290	sol_2	
		A	de 17mm à 50mm	861	ut_1	
			de 50mm à 120mm	426	ut_2	
7	D	CD	à 28mm	859	ut_1	On entend un son continu malgré le changement de pression; néanmoins il est très renforcé aux pressions indiquées ci-contre. Pour une pression constante, le son de l'orifice devient fixe et peut être pris pour un harmonique.
			55mm	427	ut_2	
			90mm	284	sol_2	
		A	de 23mm à 25mm	263	ut_2	
			de 28mm à 32mm	291	sol_2	
9	D	CD	de 12mm à 14mm	865	ut_1	
			à 25mm	108	ut_4	
			de 30mm à 50mm	430	ut_2	
			de 70mm à 110mm	285	sol_2	
		A	de 26mm à 30mm	431	ut_2	
			de 38mm à 40mm	287	sol_2	
			à 13	880	ut_1	Sons très purs et très intenses.
			15	869		
			18	847		
			20	829		
			27	149		

			38	422	ut_2	
			41	416		
			43	408		
	D		72	148		
			90	142	sol_3	
			120	137		
			à 17	880	ut_1	
			16	850		
10		A	27	280	sol_2	
			40	422	ut_2	
			50	116	$la\#_3$	
			60	222	ut_3	
			à 37	472	ut_2	
		CD	41	442		
	R		de 80^{mm} à 120^{mm}	149	sol_3	
		A	à 40	441	ut_2	
			70	112	ut_4	
14	D	CD	à 42	421	ut_2	Sons purs, mais moins intenses.
			80	135	sol_3	
16	»	»	»	»	»	Plus de son.

(¹) Épaisseur du disque.
(²) Tuyau droit ou renversé.
(³) Courant direct en aspiration de l'air.
(⁴) Pression en millimètres d'eau.
(⁵) Longueur de corde du sonomètre.
(⁶) Note.

Deuxième série.

L'épaisseur de la plaque est seule variable. Elle est formée par la superposition de disques en zinc de $0^m,001$ d'épaisseur.

Tuyau conique (b) : longueur $0^m,60$; diamètres $0^m,03$ et $0^m,06$.
Orifice : $0^m,005$ de diamètre.

E.	D ou R.	CD ou A.	P.	L.	N.	Remarques.
1 mm	D ou R	CD ou A	quelconque mm	» mm	»	Point de son.
2	D	CD	15	433	ut_2	
			20	416		
			26	278	sol_2	
			35	274		
			49	207	ut_3	
		A	20	430	ut_2	Sons d'une très grande intensité et d'une extrême pureté. On dirait des sons d'orgue.
			27	287	sol_3	
			32	213	ut_3	
	R	CD	»	»	»	
		A	70	141	sol_3	
		CD	17	282	sol_2	
			21	211	ut_3	
			27	206		
			36	166	mi_3	

5	R	A	26	206	ut_3	
			30	204		
			42	102	ut_4	
		CD	17	292	sol_2	
			31	215	ut_3	
			33	212		
			38	105	ut_4	
			45	102		
			60	»	»	
		A	20	287	sol_2	
			38	210	ut_3	
			45	143	sol_3	
6	D	CD	19	287	sol_2	Il y a un sifflement aigu que l'on pourrait confondre avec le son du tuyau si l'on ne faisait pas varier la pression.
			21	284		
			27	127	$la\#_3$	
		A	17	274	sol_2	Les autres sons se confondent trop avec le sifflement de l'orifice pour qu'on puisse les noter.
			31	143	sol_3	
	R	CD	15	431	ut_2	
			20	437		
			40	280	sol_2	
		A	18	295	sol_2	
			21	287		
			31	145	sol_3	
			60	210	ut_3	
			80	107	ut_4	

Tuyau conique (*b*) : longueur $0^m,60$; diamètres $0^m,03$ et $0^m,06$.
Orifice : $0^m,005$ de diamètre.

E.	D ou R.	CD ou A.	P.	L.	N.	Remarques.
mm			mm	mm		
8	D	CD	20	105	ut_4	Sans beaucoup de netteté, cependant sol_3 devient assez pur à la pression de 137.
			23	142	sol_3	
			27	137		
	R	CD	»	»	»	Rien.
		A	32	284	sol_2	Simultanément.
				142	sol_3	
10	D	CD	17	109	ut_4	Sons faibles et obtenus avec difficulté.
		A	30	107	ut_4	
			35	284	sol_2	
	R	»	»	»	»	
11	D	CD	15	105	ut_4	C'est le seul obtenu avec cette épaisseur de disque.
12	»	»	»	»	»	Point de son.

Troisième série.

J'ai laissé constant l'orifice des disques, mais je leur ai donné différentes épaisseurs et je me suis servi successivement de différents tuyaux.

Tuyau.	Diamètre de l'orifice.	Nature et épaisseur du disque.	Droit ou renversé.	Courant direct ou aspiration.	Pression.	Longueur de corde.	Note.	Remarques.
(*b*)	7^{mm}	zinc. 10^{mm}	R	A	32^{mm}	109^{mm}	ut_4	
					42	430	ut_2	
(*a*	7^{mm}	zinc. 10^{mm}	R	CD	12	944	ut_1	
					15	919		
					17	910		
					20	870		
					35	440	ut_2	
					42	435		
					70	427		
				A	19	885	ut_1	
d)	7^{mm}	zinc. 10^{mm}	D	CD	16	860	ut_1	
					18	855		
					21	837		
				A	18	852	ut_1	
					20	837		
					22	835		

Tuyau.	Diamètre de l'orifice.	Nature et épaisseur du disque.	Droit ou renversé.	Courant direct ou aspiration.	Pression.	Longueur de corde.	Note.	Remarques
(*d*)	7^{mm}	zinc. 4^{mm}	D	CD	114	432	ut_2	
					140	426		
				A	30	860	ut_1	
					33	852		
					44	841		
					55	830		
					57	825		
			R	CD	113	433	ut_2	
					141	425		
				A	42	421	ut_2	
					130	158	mi_3	
(*c*)	7^{mm}	zinc. 10^{mm}	D	CD	19	856	ut_1	
					24	844		
					47	288	sol_2	
					50	422	ut_2	
					60	430		
					70	174	mi_3	
					80	162		
		zinc.		CD	16	740		Ces sons ont été obtenus en tenant les
					de 22 à 25	760		

				A	17	167	mi_3	la pression $0^m,017$ à la pression $0^m,019$; de $0^m,019$ à $0^m,027$, mi_3 continue à se produire, ut_3 cesse et il se produit mi_4.
					19	217	ut_3	
					27	87	mi_4	
			R	»	»	»	»	
	zinc.			CD	32	417	ut_2	Ces sons ne se produisent qu'à des intervalles très éloignés et sont de courte durée pendant que la pression monte.
					100	414		
(*b*)	7^{mm}	5^{mm}	R		60	243	sol_2	
				A	60	267	sol_2	
					140	243		
					de 50 à 80	210	ut_2	
	liège.			CD	62	857	ut_1	Cet orifice, percé dans un vieux bouchon de laboratoire, avait d'abord $0^m,025$ d'épaisseur; il n'a pu donner de son avec aucun de mes tuyaux. J'ai peu à peu diminué son épaisseur; arrivé à $0^m,020$, il y a eu production d'un son faible. Ce n'est qu'entre $0^m,015$ et $0^m,010$ que le son est devenu intense.
					65	850		
					68	842		
(*c*)	10^{mm}	11^{mm}	D		80	817		
				A	60	817	ut_1	
					80	812		
			R	»	»	»	»	

Quatrième série.

Les orifices changent de forme; j'en emploie de carrés, de rectangulaires et de triangulaires. Je rapporte les dimensions qui m'ont surtout permis de produire le son fondamental avec une grande pureté.

Tuyau (b).
Orifice carré.

Côté du carré.	Hauteur du disque.	Longueur de corde.	Note.	Remarques.
mm	mm	mm		
6	16	»	»	Point de son.
6	14	»	»	Point de son.
6	12	859	ut_1	Son peu distinct
6	10,5	860	ut_1	Son très distinct avec forte pression.
6	10	860	ut_1	Avec forte pression.
6	8	856	ut_1	Pression plus forte.
6	6	»	»	Pression quelconque.
5	10	854	ut_1	Forte pression : $0^m,096$.
10	5	859	ut_1	Forte pression : $0^m,092$.
		426	ut_2	
10	4	861	ut_1	Pression plus faible : $0^m,082$. Beaux sons.
		427	ut_2	
10	3	862	ut_1	Pression : $0^m,080$. Les sons sont encore plus beaux.
		429	ut_2	
10	2,2	862	ut_2	Son faible.
10	1,7	»	»	Point de son.

Tuyau (*b*).

Orifice rectangulaire percé dans le liège.

Longueur.	Largeur.	Épaisseur.	Longueur de corde.	Note.	Remarques.
mm 15	mm 4	mm 12	mm »	»	Point de son.
15	4	10	»	»	Point de son.
18	5	5	845	ut_1	Son très pur et très intense. Le même orifice fait vibrer également des tuyaux de $0^m,40$ et de $0^m,25$ de longueur; c'est le plus favorable.
			418	ut_2	
18	5	3	853	ut_1	Son faible.
18	5	2	»	»	Point de son.

Orifice : triangle équilatéral percé dans le liège.

Tuyau.	Côté du triangle.	Épaisseur du disque.	Longueur de corde.	Note.	Pression.	Remarques.
(*d*)	mm 12	mm 15	mm 852	ut_1	90	On n'a pu produire d'autres sons. Les tuyaux étant renversés, on n'a pu les faire vibrer.
(*a*)	2	2	868	ut_1	90	
(*d*)	12	12	850	ut_1	66	On a aussi obtenu leurs octaves, mais à peine sensibles. Par aspiration, il n'y a point de son.
(*a*)	2	2	857	ut_1	66	
(*b*)	12	9	858	ut_1	40	Point de son par aspiration.
			427	ut_2	50	
(*b*)	12	7	856	ut_1	37	
			425	ut_2	50	
(*b*)	12	2	»	»	»	Point de son.

De ces expériences résultent quelques faits nouveaux :

1° Il n'est pas nécessaire que les disques soient métalliques pour produire des sons et j'ai obtenu les plus beaux avec des plaques en bois, percées à la manière des disques de Masson. Les orifices faits avec de vieux bouchons de laboratoire, s'usant à la lime avec beaucoup de régularité, ont été surtout excellents.

2° La forme circulaire de l'orifice n'est pas indispensable, et des orifices triangulaires, carrés ou rectangulaires, ont donné des sons d'une grande pureté.

3° L'épaisseur des disques est limitée et je n'ai pu obtenir des sons qu'entre $0^m,002$ et ce nombre additionné du double du diamètre. Pour étudier cette loi des épaisseurs, j'ai fait construire plusieurs jeux de disques métalliques ayant $0^m,001$ d'épaisseur et pouvant se superposer exactement. Les orifices en liège ayant d'abord une grande épaisseur, je les usais peu à peu avec une lime fine. Quant à ceux qui n'étaient pas circulaires, je n'ai pu en tirer des sons qu'avec des épaisseurs peu considérables; avec des orifices de la forme d'un triangle équilatéral, l'épaisseur n'a jamais dépassé le côté, et, pour les orifices carrés ou rectangulaires, l'épaisseur a dû être toujours extrêmement faible.

4° Le diamètre m'a paru pouvoir grandir indéfiniment avec la puissance de la soufflerie et les dimensions des tuyaux.

5° Le timbre a varié avec la matière du disque, et les sons les plus doux m'ont été donnés par le bois ou le liège.

6° Enfin, je n'ai pas produit de sons en dehors de la loi de Bernoulli. Si j'en ai eu parfois qu'il fût difficile de classer parmi les harmoniques du son fondamental, j'ai pu m'assurer, en ôtant le tuyau, qu'ils étaient produits par l'orifice sonore et que le tuyau ne les renforçait pas.

Ces mêmes expériences ont confirmé, en outre, les observations suivantes qui avaient été faites par Masson :

1° Pour un même son, la pression peut varier entre certaines limites sans que le son change sensiblement.

L'intensité entre ces limites augmente avec la pression.

La transition d'un harmonique à un autre, par variation de pression, est toujours brusque, et le son qui finit hausse un peu à la limite supérieure, de même que le son qui naît est un peu trop bas. Dans ces deux cas, l'intensité a faibli. Cette légère différence de ton que présentent les harmoniques quand ils commencent ou qu'ils finissent explique les incertitudes que présentent quelquefois les Tableaux d'expériences.

2° Il résulte de l'observation précédente qu'il y a réaction entre les vibrations de l'air produites à l'orifice et celles de la colonne renfermée dans le tuyau ; d'où l'unisson dans les diverses parties d'un système qui, prises isolément, produiraient des sons différents.

Cette réaction est encore mise en évidence en substituant au tuyau employé un tuyau un peu plus court ou un peu plus long : l'harmonique s'en trouve élevé ou abaissé, quoique le son de l'orifice soit resté fixe.

3° Pour un même orifice et un même tuyau, des pressions très différentes peuvent occasionner le même son ; dans ce cas, leurs racines carrées paraissent toujours être dans un rapport simple ou harmonique.

4° Les sons qu'un même tuyau peut rendre ne dépendent pas des diamètres des orifices sonores, mais seulement de la pression de l'air. Néanmoins, les sons graves sont plus facilement obtenus avec des plaques minces et des ouvertures d'un plus grand diamètre.

5° Un tuyau fait souvent entendre deux sons et quelquefois trois; *seulement les sons existants que j'ai obtenus n'ont jamais été que dans des rapports simples.*

6° On obtient des sons en plaçant indifféremment les orifices sonores au-dessous ou au-dessus des tuyaux.

7° Enfin les dimensions de la caisse sont sans influence

sur la nature des sons et sur la facilité de leur production; *seulement, comme je l'ai déjà fait remarquer, la caisse ne peut être percée de deux ouvertures se correspondant par deux faces opposées; sans cela on ne produirait des sons que par la rentrée de l'air dans la caisse.*

Je ferai, en terminant, la remarque qu'il a fallu beaucoup de tâtonnements pour déterminer les orifices qui convenaient aux divers tuyaux et pour faire vibrer ceux de grandes dimensions, surtout le tuyau (*e*). J'y suis parvenu en perçant des bouchons de liège et les travaillant avec soin; ainsi, j'ai pu faire varier graduellement la forme des orifices et l'épaisseur des disques. J'ai également obtenu de bons résultats avec des jeux de disques en zinc, de $0^{m},001$ d'épaisseur et pouvant se superposer exactement.

Mes tableaux d'expériences ne renferment point d'ailleurs tous les sons que j'ai obtenus, mais seulement les plus intenses, les plus purs et les plus constants.

RECHERCHES SUR LA RÉSINE ALDÉHYDE;

PAR M. E. PUCHOT.

La résine aldéhyde obtenue par l'action de la potasse ou du carbonate de potasse est une matière molle; mais, si on la soumet à deux ou trois lavages à l'eau chaude, elle devient dure et friable, surtout si on l'abandonne quelque temps à l'air.

Elle est soluble dans l'alcool; si l'on étend d'eau la dissolution, ou si on la verse dans l'eau, la résine se précipite; il faut certaines précautions pour opérer cette précipitation.

La résine aldéhyde change de poids avec le degré d'humidité de l'air ambiant. On reconnaît aussi, en exposant à l'air de la résine pulvérisée, que la perte ou l'absorption

de l'eau ne sont pas les seules modifications dont la résine est susceptible sous l'influence de l'air.

Le triple de la formule de l'aldéhyde diminué de $2\,H^2\,O^2$ donne

$$3(C^4\,H^4\,O^2) - 2\,H^2\,O^2 = C^{12}\,H^8\,O^2 \text{ (trialdane) (}^1\text{)},$$

et, par suite, son polymère

$$8(C^{12}\,H^8\,O^2) = C^{96}\,H^{64}\,O^{16};$$

et tous les composés dont il va être question peuvent se représenter par cette formule, ou par la même augmentée d'une certaine quantité d'oxygène, et augmentée ou diminuée d'un certain nombre de molécules d'eau.

Mais, si ce mode de dérivation établit une relation entre l'aldéhyde et la résine, rien ne prouve qu'il exprime réellement la constitution de la molécule.

COMPOSITION INITIALE DE QUELQUES-UNS DES PRODUITS SUR LESQUELS ONT PORTÉ LES OBSERVATIONS.

Pour un échantillon de résine j'ai trouvé

$$C = 66,5, \qquad H = 8,1, \qquad O = 25,4;$$

pour un autre

$$C = 66,2, \qquad H = 8,1, \qquad O = 25,7.$$

Ces nombres rentrent dans la formule générale

$$C^{96}\,H^{64}\,O^{20} \pm n\,H^2\,O^2.$$

Dans ces deux cas, n est sensiblement entier et égal à 4; mais il pourrait en être autrement, puisque la quantité d'eau retenue par la résine est variable.

ACTION DE L'AIR SEC.

1° *Déshydratation.* — La résine placée dans l'air desséché par la chaux ou l'acide sulfurique commence par

(1) $C = 6, \qquad H = 1, \qquad O = 8.$

perdre de son poids; puis, au bout d'un certain temps, la diminution s'arrête, et, après avoir passé par un minimum, le poids augmente de nouveau. Souvent, à l'époque du minimum, la variation du poids est insensible pendant plusieurs jours.

Si la variation de poids n'était due qu'à une perte d'eau, l'analyse ou le calcul diraient combien il s'en est dégagé; mais l'action à laquelle est due l'augmentation de poids qui succède au minimum peut commencer avant que l'eau soit complètement éliminée. Le plus souvent cependant, l'eau sera presque complètement enlevée, alors que l'autre action sera encore à son début. Cela arrivera surtout après une perte de poids très rapide, car la seconde action paraît beaucoup plus lente.

C'est ainsi qu'une expérience a donné

$$C = 71,2, \qquad H = 8,1, \qquad O = 20,7$$

et une seconde

$$C = 72,4, \qquad H = 8,2, \qquad O = 19,4,$$

Dans beaucoup d'autres expériences, j'ai trouvé par le calcul, en attribuant la diminution du poids exclusivement à la dessiccation, des nombres variant pour le carbone de 7,1 à 7,2 et pour l'hydrogène de 7,8 à 7,9.

La formule dont ces nombres se rapprochent le plus est $C^{96}H^{64}O^{20}$ qui veut 72 pour 100 de carbone et 8 pour 100 d'oxygène.

D'autre part, en analysant plusieurs résines desséchées rapidement dans le vide, j'ai eu

	I.	II.	III.
Carbone..........	72,0	72,1	72,0
Hydrogène.........	7,8	8,2	8,3
Oxygène..........	20,2	19,7	19,7

La composition de la résine desséchée est donc

$$C^{96}H^{64}O^{20} = 8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{4}.$$

2° *Oxydation.* — Lorsque la résine, toujours abandonnée dans l'air sec, a cessé de perdre de son poids et qu'après avoir passé par un minimum celui-ci augmente de nouveau, on constate, en pesant fréquemment la résine, que l'augmentation de poids s'arrête au bout d'un certain temps; l'analyse a donné alors dans trois expériences :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone.........	69,3	69,3	69,5	69,2
Hydrogène.......	8	8	7,8	7,7
Oxygène.........	22,7	22,7	22,7	23,1

Cette composition, qui a été trouvée encore dans d'autres produits traités d'une manière différente, correspond à la formule

$$C^{96}H^{64}O^{24} = 8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{8}.$$

ACTION DE L'AIR HUMIDE ET DE L'AIR SEC AGISSANT SUCCESSIVEMENT SUR LA RÉSINE.

Si la résine brute pulvérisée est mise d'abord en présence de l'eau, son poids augmente et, après quelques semaines, il arrive à ne plus varier.

Si alors on la porte dans l'air sec, le poids diminue jusqu'à atteindre une nouvelle limite. Les analyses suivantes indiquent que la composition est devenue

$$C^{96}H^{64}O^{24} = 8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{8}.$$

Analyses :

	Première expérience.	Deuxième expérience.
Carbone..............	69,7	69,9
Hydrogène...........	7,7	7,8
Oxygène..............	22,6	22,4

Mais l'examen des nombres obtenus dans une autre expérience ne permet pas d'admettre ce résultat comme se produisant constamment.

La composition de la résine à la fin de son séjour dans l'air humide n'a pas été déterminée : il s'est probablement

formé un hydrate de la forme $C^{96}H^{64}O^{2} + n H^{2}O^{2}$, lequel n'a fait que perdre de l'eau dans l'air sec.

EXPÉRIENCES DANS LESQUELLES IL SE PRODUIT UNE AUTRE RÉSINE.

Dans un certain nombre d'expériences où la résine brute a d'abord été soumise à l'action de l'air sec, on n'a pas laissé s'accomplir les deux phases de déshydratation et d'oxydation ; mais, lorsque la diminution du poids de la résine eut cessé, on l'a portée dans l'air humide et ensuite reportée dans l'air sec.

Après ces opérations, plusieurs analyses ont donné :

	I.	II.	III.	Calculé.
Carbone.........	67,9	67,5	67,3	67,7
Hydrogène.......	7,8	8	7,9	7,8
Oxygène.........	24,3	24,5	24,8	24,5

ce qui conduit à la formule

$$C^{96}H^{66}O^{26} = C^{96}H^{64}O^{24} + H^{2}O^{2}.$$

Cependant cette matière ne se produit pas nécessairement dans les conditions indiquées, car, dans une autre expérience, il s'était formé $C^{96}H^{64}O^{24}$.

Les analyses qui précèdent ont montré que la résine est devenue plus riche en oxygène ; mais tout ne se borne pas à une simple addition d'oxygène ou d'eau ; s'il en était ainsi, pour passer de la composition $C^{96}H^{64}O^{20}$ à $C^{96}H^{64}O^{26}$, l'augmentation de poids serait exactement de 4 pour 100 ; or elle est plus petite, souvent même elle ne dépasse pas 2 ou 2 $\frac{1}{4}$ pour 100 ; pour passer de $C^{96}H^{64}O^{20}$ à $C^{96}H^{66}O^{26}$ par une addition d'oxygène et d'eau, l'augmentation serait 6, 25 pour 100. Or elle a été seulement 2,3 pour 100 dans une expérience et 3,6 pour 100 dans une autre, pour passer par une addition d'eau de $C^{96}H^{64}O^{24}$ à $C^{96}H^{66}O^{26}$; l'augmentation serait de 2,2 pour 100, tandis que je l'ai trouvée seulement de 1,1 pour 100.

Ces nombres conduisent à conclûre que la transforma-

tion de la résine, dont la composition centésimale est devenue plus riche en oxygène, s'est opérée avec perte de carbone.

Cette perte de carbone corrélative de la fixation d'oxygène paraît un fait général.

HYDRATATION DES RÉSINES.

Lorsqu'une des deux résines sèches

$$C^{96}H^{64}O^{24} \quad \text{ou} \quad C^{96}H^{66}O^{26}$$

est placée dans l'air humide et ensuite portée dans un air sec, il peut arriver que le poids de la matière, après avoir augmenté dans l'air humide, redevienne dans l'air sec ce qu'il était d'abord.

Il s'est formé en présence de la vapeur d'eau un hydrate qui s'est détruit dans l'air sec.

J'ai constaté la formation des hydrates :

$$C^{96}H^{64}O^{24} + 5H^2O^2, \qquad C^{96}H^{66}O^{26} + 7H^2O^2,$$
$$\text{»} \quad + 6H^2O^2, \qquad \text{»} \quad + 3H^2O^2,$$
$$\text{»} \quad + 2H^2O^2.$$

NOUVELLES MODIFICATIONS, RÉSINE SÈCHE, HYDRATES.

La résine aldéhyde est encore susceptible d'une modification autre que celles qui viennent d'être indiquées ; je l'ai obtenue dans un assez grand nombre d'expériences ; pour cela la matière était portée plusieurs fois alternativement dans l'air sec et dans l'air rendu humide par la vapeur qui se dégage d'une solution saturée de sel marin.

Il a été fait de nombreuses analyses des résines ainsi modifiées, en les prenant soit à l'état sec, soit à l'état hydraté.

Les analyses de la matière sèche m'ont donné comme résultat moyen

$$C = 66,37, \qquad H = 7,65, \qquad O = 25,98.$$

Elle sera représentée par

$$C^{96}H^{68}O^{28};$$

elle est isomérique de l'hydrate $C^{96}H^{64}O^{24} + 2H^2O^2$.

Pour la matière saturée dans la vapeur d'eau salée, j'ai trouvé

$$C = 63,37, \quad H = 7,7, \quad O = 28,97,$$

et aussi

$$C = 62,4, \quad H = 7,7, \quad O = 29,9\ (^1),$$

nombres qui indiquent des hydrates à 2 et 3 doubles équivalents d'eau, de la résine sèche ([2]).

Une difficulté se présente, quand on recherche les formules de ces produits.

La formule $C^{96}H^{68}O^{28}$ exige 66,3 pour 100 de carbone et 7,8 pour 100 d'hydrogène ; la formule $C^{96}H^{64}O^{28}$ exige 66,66 pour 100 de carbone et 7,4 pour 100 d'hydrogène ; l'une représente une résine plus hydratée, l'autre une résine plus oxydée.

En prenant $C^{96}H^{68}O^{28}$, on aurait le troisième terme d'une série

$$C^{96}H^{64}O^{20}, \quad C^{96}H^{64}O^{24}, \quad C^{96}H^{64}O^{28},$$

dont les deux premiers sont connus.

Si l'on adopte $C^{96}H^{68}O^{28}$, la résine sèche devient l'analogue de

$$C^{96}H^{66}O^{26}$$

et de

$$C^{96}H^{72}O^{32},$$
$$C^{96}H^{74}O^{34},$$

([1]) J'ai rencontré aussi des résines $C^{96}H^{72}O^{32}$ et $C^{96}H^{74}O^{34}$, ayant la composition de ces hydrates, mais qui ne perdaient plus d'eau dans le vide sec.

([2]) Si, en effet, on ajoute à l'équivalent de la matière sèche deux fois 18, ou 36 pour 100 d'eau, c'est un accroissement en poids de 4,15 pour 100 ; or, si à une matière qui renferme 66,37 pour 100 de carbone, on ajoute 4,15 pour 100 d'eau, le nouveau produit renferme 63,7 pour 100 de carbone, et, si on ajoute à l'équivalent trois fois 18 ou 54 pour 100 d'eau, l'augmentation est de 6,2 pour 100, ce qui conduit à 62,5 pour 100 de carbone.

corps qui sont isomériques avec les hydrates de $C^{96}H^{64}O^{24}$. Mais si dans une même expérience on rencontre successivement les résines $C^{96}H^{64}O^{24}$, $C^{96}H^{66}O^{26}$, et celle de composition $C = 66,37$, $H = 7,65$, $O = 26,0$, et cela s'est produit, il n'y a plus d'hésitation, il faut adopter

$$C^{96}H^{68}O^{28}.$$

La discussion des expériences fait voir que l'augmentation de poids qui accompagne la production de la résine $C^{96}H^{68}O^{28}$ est moindre que s'il y avait eu seulement absorption d'oxygène ou d'eau conformément aux formules ; il y a donc comme précédemment *perte de carbone* pendant que la matière s'enrichit en oxygène.

Il résulte de ce qui précède :

1° Que la résine brute, en perdant de l'eau, prend une composition représentée par

$$C^{96}H^{64}O^{24},$$

qu'on peut écrire $8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{4}$; on peut alors la considérer comme un polymère oxydé d'une trialdane ;

2° Que cette matière peut en fournir d'autres plus oxydés dont les formules rentrent dans le type

$$C^{96}H^{64}O^{24} \pm nH^{2}O^{2} = 8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{8} + nH^{2}O^{2};$$

elles peuvent être considérées comme des polymères à la fois oxydés et hydratés de la même aldane.

3° Que les corps de cette dernière série (lorsqu'ils ne subissent pas de modifications plus profondes) absorbent l'humidité du milieu où ils se trouvent et forment des hydrates, qui se décomposent dans l'air sec en régénérant la substance primitive.

ACTION DE LA CHALEUR.

A 120°. — Deux échantillons de résine aldéhyde préparés, l'un par la potasse, l'autre par le carbonate de

potasse, ont été chauffés au bain d'huile à 120°, jusqu'à ce qu'il ne se soit plus dégagé d'eau.

L'analyse de ces produits a donné

	Pour le premier.	Pour le deuxième.	Calculé.
Carbone.........	71,6	71,5	72,0
Hydrogène.......	7,9	8,1	8,0
Oxygène.........	20,5	20,4	20,0

ces nombres concordent avec la formule

$$C^{96}H^{64}O^{20} = 8(C^{12}H^{8}O^{2}) + O^{4}.$$

De 120° *à* 215°. — Si l'on élève davantage la température, l'eau qui avait cessé de se dégager à 120° apparaît de nouveau, distille abondamment vers 170° et, lorsque la température atteint 210° à 220°, il n'en passe plus que des traces. Mais entre 120° et 215° l'eau ne distille pas seule; elle est accompagnée d'un liquide huileux non miscible avec elle.

La composition de la résine chauffée vers 215° est indiquée par les nombres suivants :

	Première opération.		Deuxième opération.
	I.	II.	
Carbone............	74,1	73,9	73,9
Hydrogène..........	8,4	8,1	8
Oxygène............	17,5	18	18,1

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$C^{96}H^{62}O^{18} = C^{96}H^{64}O^{20} - H^{2}O^{2}.$$

De 215° *à* 320°. — Au-dessus de 220°, il distille encore un liquide se séparant en deux couches et dont la formation est abondante à 270°; au-dessus de 300°, il ne passe plus que très peu de matière; à partir de 275°, la substance restant dans la cornue a perdu sa fluidité, en devenant molle et élastique à la manière du soufre mou et,

après avoir été portée jusqu'à 320°, elle a pris par refroidissement l'aspect d'une masse spongieuse, noire, légère à reflets brillants, très difficile à pulvériser, qui renferme

	I.	II.
Carbone..............	78,5	78,5
Hydrogène...........	8,1	8,0
Oxygène..............	13,4	13,5

Ces nombres conduiraient à la formule $C^{96}H^{60}O^{12}$, mais ce n'est qu'une simple coïncidence due à ce qu'il reste en mélange dans la cornue une certaine quantité du produit de décomposition trop peu volatil pour avoir été entraîné totalement : on s'en débarrasse en traitant le résidu par l'éther. La résine, qui à 220° était encore soluble dans ce liquide, a cessé de l'être après avoir été chauffée à 330°. La substance lavée à l'alcool et à l'éther renferme

$$C = 79,1, \qquad H = 7,8, \qquad O = 13,1,$$

ou

$$C^{96}H^{56}O^{12} = C^{96}H^{64}O^{20} - 4H^2O^2.$$

A 320° ; $h = 20^{mm}$. — Si l'on chauffe à 320°, mais sous la pression de 20^{mm} de mercure, il distille encore une quantité notable d'eau et d'un liquide de plus en plus visqueux.

Après épuisement par l'alcool et l'éther, j'ai trouvé pour la composition du résidu

$$C = 81,5, \qquad H = 7,7, \qquad O = 10,8,$$

nombres qui diffèrent peu de

$$C^{96}H^{54}O^{10} = C^{96}H^{64}O^{20} - 5H^2O^2.$$

Aux températures d'ébullition du mercure et du soufre. — La matière précédente a été portée ensuite à 355° et enfin à 440°, d'abord sous la pression ordinaire, puis dans le vide à la température d'ébullition du mercure ; il se dégage comme précédemment un liquide épais, mais, lorsqu'on vient à chauffer dans la vapeur de soufre, même sous la pression ordinaire, la décomposition est

plus profonde; il se forme non seulement un produit huileux, mais aussi une certaine quantité de gaz, et la composition n'est plus de la forme $C^{96}H^{64}O^{20} \pm nH^2O^2$. Ce résidu lavé à l'éther contient :

	I.	II.	Calculé.
Carbone............	92,7	93,3	92,9
Hydrogène..........	4,6	4,8	4,5
Oxygène............	2,7	1,8	2,6

nombres qui s'accordent avec la formule $C^{96}H^{18}O^2$. Enfin ce produit, chauffé dans la vapeur de soufre sous la pression 20^{mm} de mercure, ne change pas de composition, car il contient alors :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...........	92,7	93,2	93,3	93,4
Hydrogène.........	4,5	4,7	4,4	4,5
Oxygène..........	2,8	2,1	2,3	2,1

Liquides huileux. — A des températures voisines de 170° et 270°, il a distillé de l'eau et des liquides épais; il s'en est aussi dégagé aux températures élevées.

Voici quelques indications sur la quantité obtenue de ces matières :

		Première opération.	Deuxième opération.
Résine chargée dans la cornue..............		328gr	364gr
Liquide mixte recueilli entre 120° et 215°...	couche huileuse...	41	55
	eau...............	2	30
Entre 215° et 320°.....	couche huileuse...	20	10
	eau..............	17	15
Résidu à 320°..............................		248	»

J'ai cherché si, par des distillations fractionnées, on peut retirer de ces liquides huileux une ou plusieurs substances définies; mais la distillation opérée sous la pression atmosphérique ou dans le vide partiel n'a conduit à rien de net, et l'étude de ces produits reste à faire.

SUR LES SPECTRES INVISIBLES;

Par M. LANGLEY.

Traduit par M. Charles BAYE (1).

La température qui règne à la surface du globe dépend, comme on le sait, des actions que l'atmosphère exerce sur la chaleur radiante. On comparait autrefois l'action de l'atmosphère à celle du vitrage d'une serre chaude; car le verre, on le sait également, est opaque pour la chaleur obscure, et il l'est d'autant plus que cette chaleur a une plus grande longueur d'onde : c'est ainsi que, tout en laissant arriver librement au sol la lumière du Soleil, il est comparativement athermane pour la chaleur obscure émanant du sol. Mais cette analogie ne doit pas être interprétée trop littéralement. Nous n'avons pas ici à discuter si l'atmosphère est diathermane pour la chaleur du sol; mais nous pouvons rappeler ce que l'on a récemment démontré (2). L'air, à d'autres égards, ne se comporte pas comme on le supposait; au contraire du verre, il devient non de plus en plus opaque, mais de plus en plus transparent pour la chaleur *solaire,* jusqu'à la plus grande longueur d'onde qui ait été observée. Les bandes d'absorption sont, bien entendu, hors de cause. On a conclu qu'il fallait modifier les idées ayant cours au sujet du procédé, encore inconnu, par lequel s'opère, à la surface du globe, l'accumulation de chaleur à laquelle nous devons la permanence de la vie organique. Le spectroscope

(1) Sur le texte envoyé par l'auteur, avec d'importantes modifications, le 17 juillet 1886.

(2) *Professional Papers, United States signal Service,* n° 15. *Expedition to Mount Whitney.*

ne nous fournit que de faibles renseignements sur l'atmosphère des autres planètes; il est permis de penser que la meilleure manière d'étudier les relations entre ces atmosphères et l'énergie solaire est d'étudier comment cette énergie se comporte à l'égard de l'atmosphère de notre planète; car, si nous ne comprenons pas les relations dont il s'agit, c'est parce qu'il nous reste encore à acquérir certaines connaissances physiques qui s'y rattachent.

Quel genre de transformation l'énergie solaire subit-elle à la surface d'une planète? Cette question générale est réservée à l'Astronomie physique. Quant à nous, nous cherchons à répondre à une question préliminaire plus simple : Quelles sont les longueurs d'onde de la chaleur provenant de sources non lumineuses : la chaleur du sol de notre planète, par exemple? Cette question n'avait jamais reçu de réponse, car on n'avait aucun moyen de reconnaître cette chaleur, quand elle se présentait dispersée par le prisme en un spectre. A la vérité, nous sommes tellement habitués à associer l'idée de spectre à l'idée de lumière que nous trouvons d'abord une certaine nouveauté à considérer un spectre fourni par un corps froid, la glace par exemple. Cependant la surface de la glace doit être capable non seulement de rayonner de la chaleur vers un corps encore plus froid; mais, d'après nos conceptions actuelles de l'énergie radiante, elle doit être capable de donner un spectre : que nous puissions, du reste, ou non, le reconnaître. L'objet de ce Mémoire est : 1° de décrire la formation réelle de semblables spectres invisibles; 2° de déterminer la relation, auparavant inconnue, qui existe entre la réfraction et la longueur d'onde.

Jusqu'à 1881, on avait supposé que le verre ordinaire était à peu près athermane pour la chaleur invisible; l'auteur découvrit, cette année-là, que ce verre était, en réalité, à peu près diathermane pour l'infra-rouge solaire;

on pouvait donc, dès lors, à l'aide d'un prisme de flint-glass, étudier des bandes d'absorption dont l'existence n'avait pas été soupçonnée auparavant, pourvu que l'on eût un instrument de mesure de la délicatesse voulue. Les physiciens, à cette époque, ne connaissaient expérimentalement aucune onde qui, venant du Soleil ou de toute autre source, atteignît certainement une longueur de 1^{μ} (1); l'auteur, dans un travail dont les principaux résultats ont été publiés, pour la première fois, dans les *Comptes rendus* du 11 septembre 1882, donna, d'après des mesures effectuées avec un réseau, la position de certaines bandes froides récemment découvertes, jusqu'à un point dont la longueur d'onde était $2^{\mu},4$ et montra que le spectre solaire se terminait sensiblement entre $2^{\mu},7$ et $2^{\mu},8$.

Il fit voir, vers la même époque (2), que la raie terminale du spectre solaire, raie dont la présence avait été démontrée avec certitude, se trouvait certainement à moins de 2800 sur le prolongement de l'échelle d'Angström, mais il ajouta que de faibles radiations solaires d'une plus grande longueur d'onde pouvaient avoir échappé à l'investigation, le spectre se terminant un peu brusquement, bien qu'au-dessous de ce point il y eût une grande bande froide.

Il est évident qu'il serait extrêmement important de savoir si la longueur des ondes émises par le sol de notre planète vers l'espace est inférieure ou supérieure à cette limite de 3^{μ}. Peu importe que ces ondes soient essentiellement de la même qualité, comme celles qui viennent du Soleil, ou qu'elles diffèrent en espèce aussi bien qu'en degré. Depuis la présentation des Mémoires que je viens de citer, j'ai entrepris, à Allegheny, l'examen de spectres

---

(1) $1^{\mu} = 0^{mm},001 = 10000$ unités de l'échelle d'Angström.

(2) Voir *British Association, Southampton meeting*. Compte rendu dans la revue anglaise *Nature*, du 12 octobre 1882.

produits par des sources à toutes les températures, depuis celle du platine en fusion jusqu'à celle de la glace fondante; j'ai examiné, en particulier, les spectres provenant de sources à des températures assez basses pour correspondre aux conditions du sol de notre planète, et j'ai été conduit ainsi à découvrir l'existence de longueurs d'onde qui jusqu'alors n'avaient jamais été observées ou mesurées.

Pour établir la démarcation entre ces nouvelles régions de recherche et les anciennes, résumons brièvement ce que nous savons aujourd'hui sur les longueurs d'onde, puisque toute la question repose sur elles et que, plus s'étendent nos connaissances sur ces longueurs, plus nous sommes près d'interpréter tout ce que l'énergie radiante peut avoir à nous dire concernant la constitution de l'univers.

Commençons par distinguer entre ce que l'on sait depuis longtemps, ce qui a été récemment démontré et ce qui, ici, est publié pour la première fois.

HISTORIQUE.

Les mesures de Newton, interprétées conformément à la théorie actuelle et en notation moderne, ont donné, pour la longueur des ondes de l'extrême violet et de l'extrême rouge, $0^{\mu},42$ et $0^{\mu},67$ respectivement, nombres qui correspondent approximativement aux lignes H et B, tandis que mes propres valeurs sur l'échelle de Fraunhofer sont comprises entre $0^{\mu},36$ et $0^{\mu},75$.

Plus récemment la portée de la vision a été encore augmentée par l'emploi de l'oculaire fluorescent de Soret; d'autre part, au moyen de la photographie et par l'emploi d'une série de pièces de quartz, des radiations solaires dont la longueur d'onde était d'environ $0^{\mu},29$ ont été observées par M. Cornu, et des raies ont été remarquées, dont la longueur d'onde n'était pas plus grande

que $0^{\mu},185$: ces raies provenaient, paraît-il, de l'étincelle d'induction. J'ai trouvé qu'il n'est pas très difficile de voir, au-dessous du grand A de l'échelle de Fraunhofer, des raies dont la longeur d'onde est d'environ $0^{\mu},81$; ainsi la portée extrême de l'œil normal paraît être comprise à peu près entre $0^{\mu},36$ et $0^{\mu},81$; elle dépasse donc un peu une octave, bien qu'ordinairement encore on la dise moindre qu'une octave.

Les premières mesures de Fraunhofer ont été faites avec un véritable réseau, composé de cordons parallèles de fils métalliques; ensuite les travaux successifs de Nobert, de Rutherfurd et de Rowland ont donné aux physiciens des instruments d'un pouvoir constamment croissant, des instruments qui, finalement, grâce surtout à ces deux derniers, ont atteint ce qui semble à peu près la perfection théorique. C'est surtout avec le réseau concave du professeur Rowland, réseau bien connu aujourd'hui, que j'ai mesuré directement les longueurs d'onde dans le spectre de la chaleur solaire et obtenu les chiffres que j'ai déjà publiés.

On s'est surtout occupé, jusqu'à présent, du spectre visible et du spectre ultra-violet; cet ultra-violet a même été, jusqu'à présent, plus étudié que l'infra-rouge, ce qui accuse une indifférence surprenante de leur importance relative ou une très fausse appréciation à cet égard. C'est en 1883 qu'ont été publiés les résultats de mesures montrant que, dans les régions au-dessous du rouge, il existe à peu près cent fois autant d'énergie solaire que dans l'ultra-violet.

Jusqu'à 1882, la plupart des investigateurs ont cru que, dans cette grande région infra-rouge, invisible et presque inconnue, dont nous nous occupons spécialement ici, on n'avait pas obtenu, avec certitude, de longueur d'onde plus grande que $1^{\mu},0$ (¹). C'est la limite établie par l'émi-

---

(¹) *Proceedings Am. Acad.*, décembre 1880, p. 233.

nent physicien Draper en 1880. Quant aux longueurs d'onde plus grandes, on les cherchait au moyen de formules d'extrapolation, dont les résultats, on le verra ici, ne méritent souvent que le nom de conjectures erronées, et il semble que l'on n'ait accordé aucune attention à la découverte, déjà faite, d'un moyen de fixer des longueurs par l'expérience directe jusqu'à la limite de $2^{\mu},4$, ou du moins que l'on n'ait guère pris en considération le sens réel des faits consignés dans les *Comptes rendus* de 1882, puisqu'en 1883 (¹), un juge bien compétent, M. H. Becquerel, dans un tableau de résultats obtenus par d'éminents observateurs français et par lui-même, indique comme ayant une longueur inférieure à $1^{\mu},5$ la bande d'absorption la plus éloignée qui ait été obtenue.

Voilà ce qui a décidé l'auteur à publier (²) une description des appareils qu'il a employés pour obtenir expérimentalement les longueurs d'onde qu'il avait données deux ans auparavant et qu'il avait obtenues au moyen de mesures directes sur un réseau. Les résultats de l'auteur ont été confirmés depuis par un travail de MM. Abney et Festing, qui se sont servis d'un procédé à eux; plus tard ils ont été en outre confirmés par M. Becquerel (³).

En nous reportant à la gravure, il nous sera plus facile de distinguer nettement ce que l'on sait déjà et ce qui n'avait pas encore été publié. La *fig.* 1 est une représentation condensée du spectre entier, visible et invisible, à l'échelle normale, les abscisses étant proportionnelles aux longueurs d'onde observées et exprimées en unités de 1^{μ}. Le procédé par lequel cette échelle a été obtenue sera décrit ultérieurement.

La limite inférieure étant zéro, nous trouvons en *k* le nombre $0^{\mu},18$ (dix-huit cent millièmes de millimètre)

(¹) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXX, p. 31.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 1884, 6ᵉ série, t. II.
(³) *Comptes rendus*, p. 419, septembre 1884.

Fig. 1.

Énergie solaire.

178°C.

100°C.

0°C.

0 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 13.0 14.0 15.0

k l m n o p q r

H D B A

VISIBLE

Φ Ψ Ω

qui représente la plus courte longueur d'onde mesurée dans l'étincelle électrique. Ensuite, près de $0^{m},29$ (l), nous remarquons, d'après M. Cornu, la plus courte longueur d'onde présentée par les rayons solaires qui pénètrent dans notre atmosphère. Près de $0^{\mu},35$ (m) dans l'ultra-violet, se trouve l'onde la plus courte qui soit visible à l'œil nu et à peu près la plus courte qui puisse traverser le verre; tandis que, près de $0^{\mu},81$ (n) dans l'extrême rouge, nous rencontrons l'onde la plus longue à peu près que l'œil puisse observer. La totalité du spectre visible à l'échelle normale est comprise, on le verra, entre les limites m et n, et son étendue est insignifiante par comparaison avec cette grande région infra-rouge qui est si importante pour nous et que nous connaissons si peu, puisque c'est par le présent Mémoire que nous en aborderons une grande partie.

On savait, depuis l'époque du premier Herschel, qu'il y avait de la chaleur au-dessous de la portée de la vue; en outre, les recherches de Sir J. Herschel, de Draper, de Lamansky et d'autres avaient indiqué l'existence de deux bandes d'absorption ou d'un plus grand nombre; mais jusqu'à ces derniers temps on n'avait presque rien appris au sujet de leurs longueurs d'onde. Cela tenait à deux sortes de causes : d'une part, on n'avait pas d'appareils assez délicats pour reconnaître la chaleur, et d'autre part il est assez difficile de se servir ici du réseau; car, les spectres empiétant les uns sur les autres, on ne peut séparer ces rayons que par le prisme, lequel ne fournit pas de mesures de leurs longueurs d'onde. Les physiciens ont donc essayé de trouver ces longueurs en observant les déviations qui correspondent à des longueurs d'onde connues dans la portion visible et en essayant de déterminer, d'après des considérations théoriques, les relations que l'on obtiendrait dans l'infra-rouge, mais les diverses formules par lesquelles on a exprimé ces relations suppo-

sées n'ont pas encore été contrôlées. On se souviendra qu'une des meilleures formules connues sur lesquelles les physiciens se soient appuyés jusqu'à ces derniers temps pour déterminer les relations entre les longueurs d'onde et les déviations était celle de Cauchy; que cette formule met une limite absolue à la longueur d'onde qu'un prisme quelconque pourrait faire distinguer en toutes circonstances, et que cette extrême longueur d'onde était supposée se trouver entre 1μ et $1^{\mu},5$, c'est-à-dire entre 10000 et 15000 de l'échelle d'Angström.

Indépendamment de cette limite théorique, on supposait que le verre absorbait toute la chaleur obscure à tel point que la chaleur solaire de la plus grande longueur d'onde fût arrêtée dans la substance du prisme, même s'il n'y avait pas d'autres obstacles.

En 1881 cependant j'ai trouvé par l'expérience que des ondes thermiques dont la longueur dépassait de beaucoup la limite théorique traversaient un prisme de flint-glass; j'ai ainsi établi que cette limite supposée n'existait pas et que le verre ordinaire était comparativement diathermane pour presque toute la chaleur obscure qui nous vient du Soleil. Au moyen d'un prisme de verre et d'un bolomètre, j'ai poursuivi mes recherches et continué la carte du spectre de la chaleur solaire infra-rouge ou invisible, jusqu'à un point où ce spectre finissait sensiblement. Je ne pouvais dire quelle était la longueur d'onde de ce point, car il est tout à fait en dehors de ce que la théorie avait jusqu'alors considéré comme possible.

Ensuite, en me servant du réseau, j'ai déterminé par l'observation directe les longueurs d'onde de la région de chaleur solaire la plus récemment découverte et j'ai montré qu'il existait une longueur qu'on n'avait pas soupçonnée, de $2^{\mu},7$ (o, *fig.* 1), c'est-à-dire 27000 de l'échelle d'Angström. Ici la chaleur solaire cesse sensiblement et d'une façon relativement brusque, comme si elle était

remplacée par une bande froide d'une étendue indéfinie. Je ne prétends pas affirmer qu'il n'existe absolument pas de chaleur au delà (à vrai dire, il y a quelques indications douteuses de chaleur au delà de ce point, comme je l'ai dit), mais que, s'il y en a, elle est à peu près infinitésimale. Je ne cite ces faits, qui ont déjà été publiés, que pour arriver au point où commencent les recherches nouvelles.

Une question se présente maintenant : « Cette longueur de chaleur solaire, de $2^{\mu},7$, cette longueur de l'onde la plus lointaine qui puisse être observée avec certitude et que notre atmosphère, indubitablement, transmette, correspond-elle à la chaleur la plus basse qui puisse être obtenue de n'importe quelle source terrestre, ou bien notre planète émet-elle vers l'espace des ondes de longueur encore plus grande? » Pour répondre à cette question, il faut faire ce qui, je pense, n'a pas encore été essayé : prendre une source à température très basse, comparable à celle du sol, et non seulement mesurer sa chaleur invisible extrêmement faible; mais, en outre, l'étendre en un spectre au moyen d'un prisme ou d'un réseau, puis déterminer les indices de réfraction de ses parties saillantes, et, s'il est possible, leurs longueurs d'onde. Cette recherche, exécutée à divers intervalles, à Allégheny, m'a demandé deux ans, ce qui ne paraîtra pas excessif aux savants qui en connaissent les extrêmes difficultés. La plus grande est de déterminer expérimentalement les longueurs d'onde, pour trouver ce que nous devons découvrir ou déterminer par l'expérience, c'est-à-dire la loi, jusqu'à présent inconnue, qui les relie à l'indice de réfraction du rayon dans le prisme, puisque c'est avec le prisme que nous devons effectuer la mesure; le réseau, qu'il serait très désirable d'employer, ne peut pas, d'habitude, servir directement, à cause de sa faible chaleur et de ses spectres qui débordent les uns sur les

autres. Je décrirai d'abord les expériences pour la détermination des indices de réfraction étudiés. La détermination expérimentale des longueurs d'onde correspondant à ces indices est une recherche à part, qui sera exposée plus loin dans le présent Mémoire.

DESCRIPTION D'APPAREILS.

LE PRISME, LES LENTILLES ET LE SPECTROMÈTRE.

Soit que nous employions le prisme, soit que nous nous servions du réseau, nous nous trouvons en présence de grandes difficultés. Voici la première que nous offrent ces ondes thermiques les plus lentes : le verre le plus transparent, lequel, je l'ai constaté, est relativement diathermane pour la chaleur solaire obscure, devient presque absolument athermane pour la chaleur émanant d'une source à la température de l'eau bouillante. Le verre ne pouvant pas servir ici, je ne pouvais guère former mon prisme que de sel gemme, mais les meilleurs prismes de sel gemme que j'aie pu me procurer en Europe en 1882 ne permettent pas de voir distinctement une seule raie de Fraunhofer, et, pour le but que je me propose, il faut des lignes de repère bien nettement définies. Or, l'expérience l'a démontré, quand on recherche une précision de l'ordre de celle à laquelle j'aspire, il ne suffit pas de tailler tout le système des lentilles du collimateur et de l'oculaire dans des morceaux de sel présentant des dimensions et une pureté exceptionnelles; il faut encore donner à ces pièces une perfection de figure encore irréalisée avec cette matière, puis les entretenir en bon état, malgré la tendance bien connue à d'incessantes détériorations offerte par cette substance très hygroscopique. J'ai rencontré d'excessives difficultés pour me procurer les prismes de sel gemme qui m'étaient nécessaires et qui, on peut le dire, en vérité, n'existaient pas;

car, quand j'ai commencé mes recherches, les plus beaux prismes de sel de roche que j'aie pu me procurer chez des opticiens bien connus ne présentaient distinctement aucune des raies de Fraunhofer, et même des fabricants m'assuraient qu'aucun prisme de cette substance n'avait jamais donné ou ne donnerait de meilleurs résultats. Enfin, je suis parvenu, grâce à l'obligeance du professeur Charles S. Hastings, de Yale College, à me procurer des blocs de sel gemme de dimensions exceptionnelles et, avec l'aide de M. Brasher ([1]), à obtenir, sur cette substance particulière, des surfaces d'une précision inconnue jusqu'à présent, de sorte que mon grand prisme, quand il vient d'être poli, a toutes les qualités d'un prisme fait avec le plus beau flint; il présente des centaines de raies de Fraunhofer et même il donne avec précision la raie du nickel entre les raies D. Je trouve que l'imperfection des prismes ordinaires est moins la faute du sel que de l'opticien, de sorte que, avec une bonne qualité de sel, on ne réussit qu'à la condition de former des surfaces aussi rigoureusement planes et bien polies qu'avec le verre. Or M. Brasher a généreusement publié sa méthode ([2]); les physiciens peuvent donc dès maintenant insister pour que les prismes de sel gemme qu'on leur fournit fonctionnent aussi bien, quand ils viennent d'être polis, que des prismes de verre.

Le système employé pour former le spectre sur la face du bolomètre consiste en deux lentilles de sel gemme et en un prisme de sel gemme P. J'ai deux séries de semblables lentilles; toutes ces lentilles ont $0^m,075$ de diamètre. Dans la première série, le principal foyer pour des rayons visibles est de $0^m,760$; dans la seconde, il est de $0^m,350$. Je me sers de l'une ou de l'autre de ces séries,

---

([1]) Mr J.-A. Brasher, Allegheny, Pensylvanie.
([2]) *American Association Report*, 1885.

selon les circonstances. Pour les rayons infra-rouges sur lesquels j'ai pris des mesures, les foyers sont plus grands et les lentilles sont mises au point d'après une appréciation spéciale. Le prisme est fait d'un morceau de sel gemme d'une perfection inusitée et il a $0^m,064$ de côté. Son angle de réfraction change un peu chaque fois qu'on le repolit, et on ne l'a pas repoli moins de treize fois l'année dernière. On détermine chaque fois l'angle de réfraction, ainsi que la déviation des principales raies de Fraunhofer, et on les ramène toutes à un angle de réfraction normal [1] de $59°57'54''$ au moyen d'une formule donnée dans le *American journal of Science* de janvier 1886.

Je choisis, parmi les valeurs données dans ce journal, les constantes suivantes. Cependant j'ai adopté, pour les longueurs d'onde, les valeurs récemment déterminées par MM. Peirce et Rowland.

Raie.	Longueur d'onde.	n observé.
H_1	μ 0,39687	1,56833
F	0,48614	1,55323
b_1	0,51838	1,54975
D_2 [2]	0,58901	1,54418
C	0,65630	1,54051
A	0,75940	1,53670
Ω	1,82	1,5268

Le grand spectromètre spécialement construit pour ce

---

[1] $60°00'00''$ ont été adoptés depuis pour l'angle normal du prisme, et les mesures postérieures de déviations correspondant à des longueurs d'onde données ont été depuis ramenées à cet angle.

[2] La raie plus réfrangible du sodium, dont la longueur d'onde est indiquée par Angström comme étant de 5889^{m-10} et que j'ai appelée D_1 pour être d'accord avec cette notation, sera désormais appelée D_2 pour qu'il y ait conformité avec l'usage le plus général maintenant. J'adopterai donc, pour sa longueur d'onde, en me mettant d'accord avec les déterminations récentes ci-dessus, la valeur $0^\mu,58901$.

travail [1] a déjà été décrit sommairement; une description plus détaillée se trouve dans le Rapport officiel de l'expédition au mont Whitney, publié par le gouvernement des États-Unis.

SURFACES DE RADIATION.

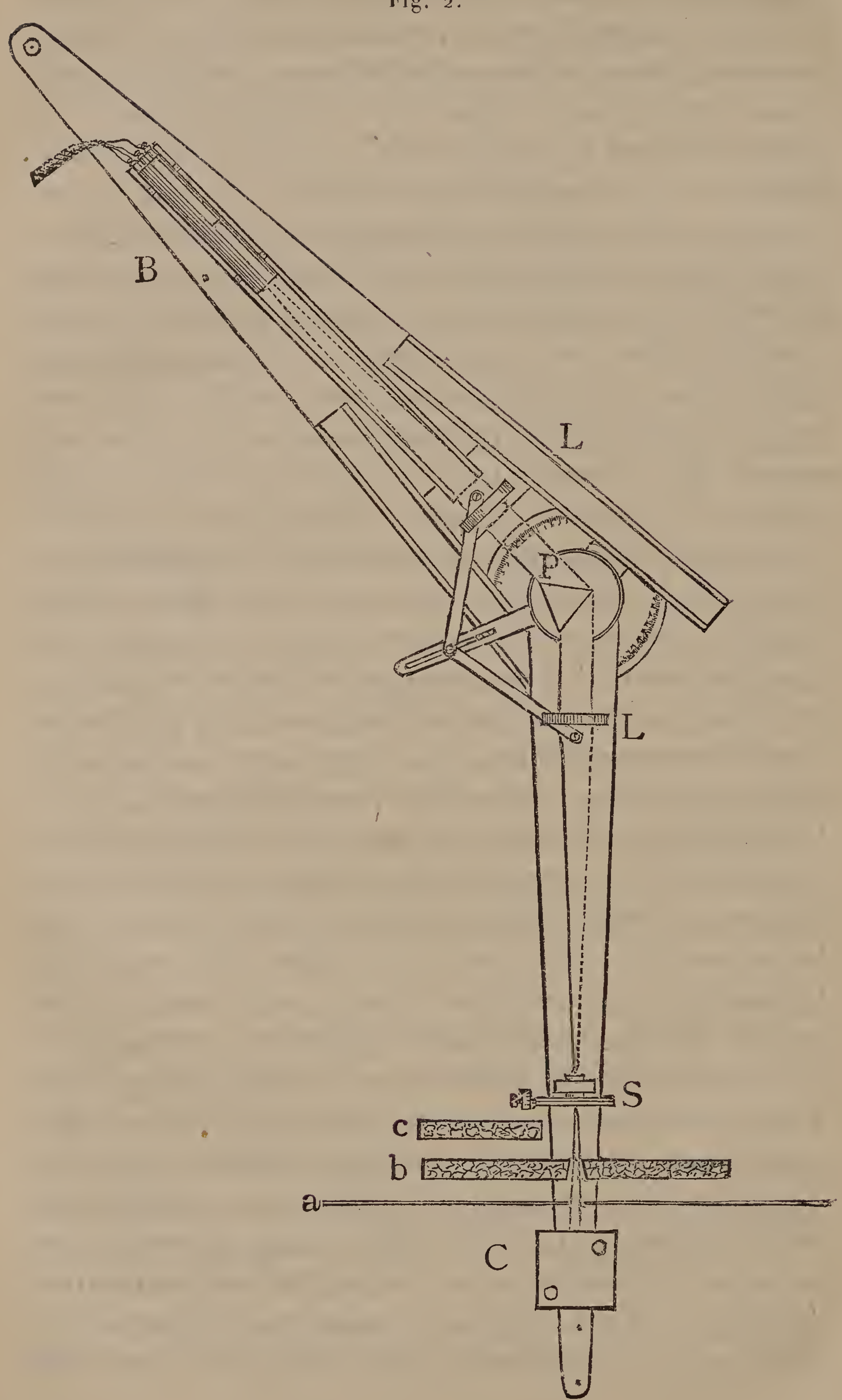
J'ai employé comme surfaces radiantes : 1° la partie la plus chaude (le *cratère*) du charbon positif de l'arc électrique; 2° des bandes de platine incandescent entre le point de fusion et la chaleur rouge la plus basse; 3° des surfaces de cuivre à toutes les températures au-dessous du rouge; 4° des cubes de Leslie, pleins d'aniline, à des températures entre 178° C. et 100° C. et des cubes de Leslie pleins d'eau, à des températures entre 100° C. et 0° C.; enfin, 5° à titre de classe distincte de surfaces radiantes, les bandes du bolomètre lui-même à des températures un peu au-dessous de 0° C. Sauf pour quelques courbes représentant les spectres du cuivre chauffé, je ne présenterai pour le moment que des observations relatives à des sources de chaleur au-dessous de 200° C., recouvertes de noir de lampe et invisibles par leurs propres radiations; c'est ce que j'appellerai ici des corps noirs. J'ai effectué, sur de larges surfaces radiantes, comme celles du cube de Leslie, des mesures analogues à celles de Melloni et à celles de Tyndall sur le pouvoir absorbant des corps noirs pour la chaleur; mais, en étudiant ici les spectres de corps de ce genre, il faut évidemment ne prendre qu'une petite fraction de la face du cube, semblable à celle qui est représentée par une étroite bande spectroscopique. Cette chaleur, même quand on la fait passer à travers un prisme pour former un spectre, est, dans toutes ses parties homogènes, absolument inappréciable pour le

---

[1] Par M. W. Grunow, *United States Military Academy*, West-Point New-York.

thermomètre le plus délicat; cette chaleur, tant à cause de sa faible quantité que de sa faible intensité, est difficile à constater, même au moyen du bolomètre. Dans les quatre classes précédentes, l'objet dont il s'agit d'étudier le spectre est à une température plus élevée que celle du bolomètre; mais, lorsque l'expérience acquise dans ces recherches m'eut permis de perfectionner tous les détails au point que le spectre de la radiation d'un vase d'eau chaude pût être exploré dans toutes ses parties, il devint possible d'aller encore plus loin et d'ajouter une cinquième classe de températures, dans laquelle j'ai pu, non seulement mesurer les radiations solaires d'un corps au-dessous de la température de la glace fondante, mais former un spectre de ce corps, comme dans le cas d'un corps chaud. A cet effet, je refroidissais le bolomètre au-dessous de la température du corps froid. Mais, comme on peut détériorer cet instrument en le refroidissant beaucoup au-dessous de la température du local où se fait l'observation, car la condensation de l'humidité peut être funeste à ses organes délicats, j'ai adopté, pour ces dernières mesures spéciales, une méthode suggérée par M. F.-W. Very, de cet observatoire, quoique cette méthode ait l'inconvénient de ne pouvoir être pratiquée que par les jours d'hiver très froids. Elle consiste à attendre jusqu'à ce que la température du local et de tout l'appareil (y compris le bolomètre) soit au-dessous de zéro, et à faire en sorte que les bandes du bolomètre elles-mêmes rayonnent à travers le système de pièces de sel de roche vers un écran à une température encore plus basse. Je n'ai pas pu disposer de ces moyens que la science moderne a mis à la disposition des investigateurs désireux de produire un froid intense, mais j'ai été obligé de me contenter d'un mélange ordinaire de sel et de neige à une température d'environ —21° C. La *fig.* 2 représente l'appareil employé pour les expériences avec les spectres des corps

Fig. 2.



noirs et *froids*, entre les températures de 170° C. et de −21° C. C'est également de cette partie de l'appareil que je me suis servi pour obtenir les courbes dues au cuivre à des températures plus élevées.

Un grand écran doublé de carton (*a*) et un vase de cuivre plat, rempli de glace (*b*), étaient interposés entre le côté noirci du tube de Leslie C et la fente S du spectromètre; le vase de cuivre avait une ouverture plus grande que la fente, afin de permettre le passage des rayons.

Pour faire les expositions, je retirais un autre écran creux (*c*) en cuivre et également rempli de glace; cet écran, lorsqu'il était en place, empêchait le cube de rayonner par la fente.

On peut dire, d'une façon générale, que la chaleur dans le spectre de l'arc électrique, observé sur un réseau (c'est le spectre dont j'ai été obligé de me servir pour des mesures de longueur d'onde, décrites plus loin, au-dessous de la chaleur solaire observable), ne s'élève jamais, dans les circonstances les plus favorables, jusqu'à $\frac{1}{1000}$ de la chaleur du spectre solaire prismatique; quant à la chaleur des spectres de la glace, etc., il est à peine besoin de dire qu'elle est excessivement faible. En conséquence, je n'ai pas cessé, depuis 1881, de m'occuper de perfectionner le bolomètre et le galvanomètre.

BOLOMÈTRE.

Les changements que le galvanomètre a subis depuis qu'il a été décrit pour la première fois (*Proceedings of the American Academy*; 1881) sont plus superficiels que profonds; ils concernent surtout la forme de la boîte et la facilité de la mise au point. Ce que le bolomètre linéaire offre maintenant à la chaleur radiante, c'est une bande ou un fil vertical de platine, de fer ou de charbon. Ce ruban ou ce fil a ordinairement $0^m,010$ de long, et il n'a que de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{100}$ de millimètre d'épaisseur; mais, se-

lon le but spécial qu'on se propose, on lui donne 1^{mm} ou $0^{mm},04$ de largeur. Dans ce dernier cas, il a l'aspect du fil vertical d'un réticule ordinaire au foyer d'un oculaire positif attaché à l'étui, et on peut le faire mouvoir au moyen d'une vis micrométrique. C'est à tout prendre un fil micrométrique, gouverné par les moyens ordinaires, mais relié au galvanomètre et doué de la faculté de ressentir, en quelque sorte, les radiations visibles ou invisibles, provenant de n'importe quel objet placé vis-à-vis de lui. Pour de très faibles sources de chaleur, comme celles dont nous nous occupons ici, la bande n'a qu'un millimètre de largeur et elle n'est pas pourvue d'une vis micrométrique; mais elle se meut avec le bras qui la supporte et on lit ses positions au moyen du cercle gradué du spectromètre, à 10″ (10 secondes d'arc) près. Telle est la forme simple de l'instrument dont je me suis servi dans les présentes recherches et que représente la *fig.* 3. On voit le bolomètre en position au milieu de l'étui, où sa bande médiane est bien centrée dans le cylindre. Pour le mettre à l'abri des courants d'air, la chaleur obscure que nous étudions devant être arrêtée par une plaque de verre, il faut employer l'appareil spécial que j'ai décrit dans le Mémoire rappelé plus haut; cet appareil consiste en chambres ou tambours successifs, séparés par des diaphragmes et ayant une ouverture centrale commune.

Lorsqu'on observe ces précautions et qu'on fait usage des organes auxiliaires précédemment décrits, on peut mettre au point, à 10″ d'arc près, un bolomètre pourvu d'une bande de $\frac{1}{25}$ de millimètre de largeur et fonctionnant sous l'influence de la chaleur obscure seule, tandis que, quand on se sert d'une pile thermo-électrique ordinaire, on peut commettre des erreurs d'une fraction considérable de degré. On verra plus loin que, même avec un bolomètre de 1^{mm} de largeur, on peut lire à 1′ d'arc

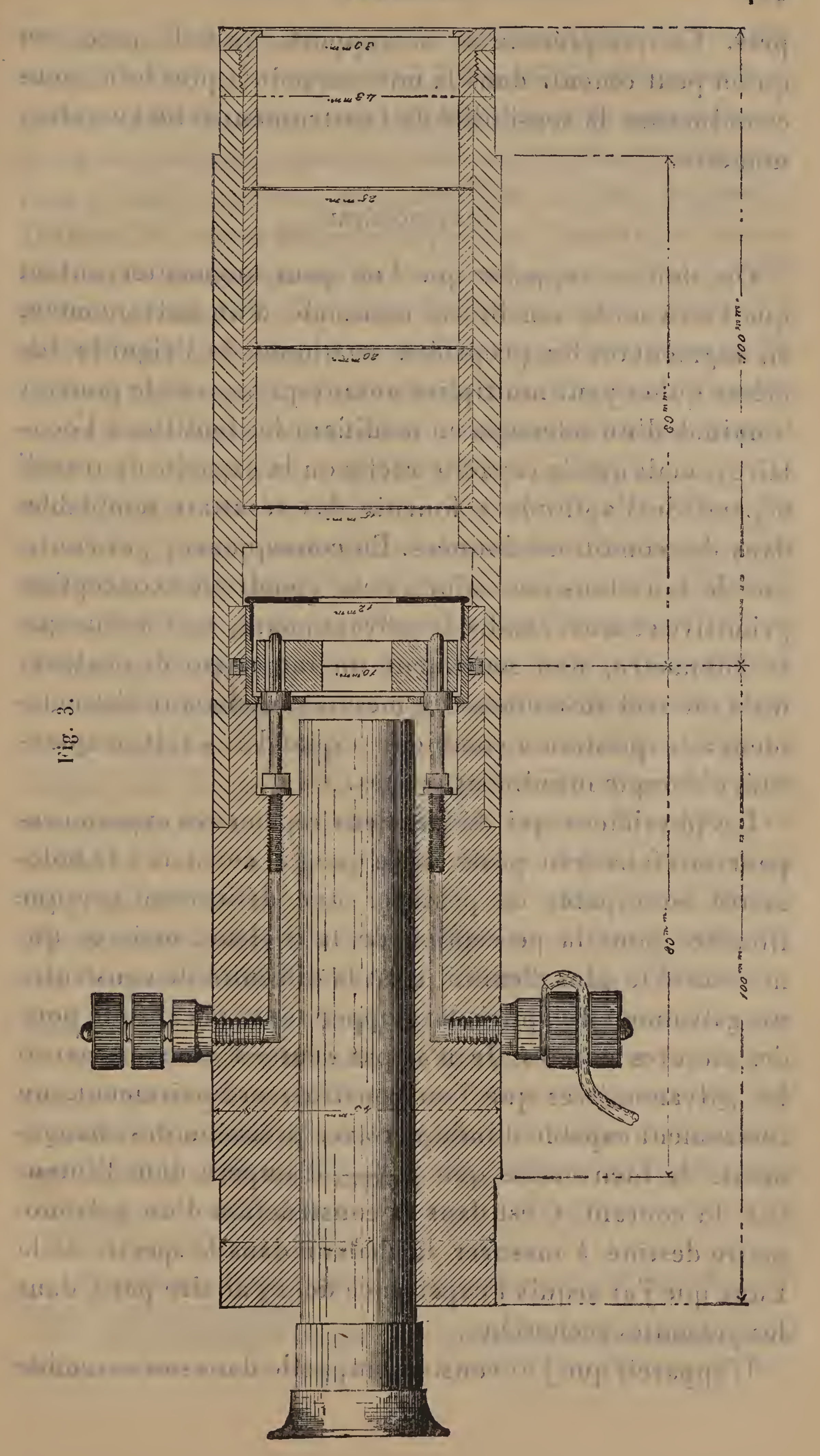


Fig. 3.

près. Ce qui précède ne se rapporte qu'à la précision qu'on peut obtenir dans la mise au point; plus loin, nous examinerons la sensibilité de l'instrument relié au galvanomètre.

GALVANOMÈTRE.

On doit se rappeler que l'on peut augmenter autant que l'on veut la sensibilité nominale d'un galvanomètre en augmentant les propriétés astatiques de l'aiguille (de même qu'on peut multiplier autant qu'on veut le pouvoir nominal d'un télescope en modifiant les lentilles à l'oculaire), mais que la capacité réelle ou la capacité de travail dépend de l'aptitude à fournir des résultats semblables dans des conditions données. En conséquence, j'ai continué de faire tous mes efforts pour étendre ma conception primitive et ainsi rendre le galvanomètre, non moins que le bolomètre, non seulement un indicateur de chaleur, mais un réel instrument de mesure, répondant distinctement à la question « combien? » quand il s'agit de quantités d'énergie infiniment petites.

Les physiciens qui désireraient répéter ces expériences pourront faire leur profit de ce que j'ai constaté : le bolomètre est capable de posséder une délicatesse presque illimitée pour la perception de la chaleur; mais ce qui m'a causé le plus d'ennui, c'est la difficulté de construire un galvanomètre apte à développer toute sa capacité pour des mesures exactes. Je n'ai pas réussi à trouver, parmi les galvanomètres que l'on construit ordinairement, un instrument capable d'indiquer avec précision des changements de bien moins que $\frac{1}{1000000}$ d'ampère dans l'intensité du courant. C'est dans la construction d'un galvanomètre destiné à mesurer la chaleur dans le spectre de la Lune que j'ai acquis l'expérience dont j'ai tiré parti dans les présentes recherches.

L'appareil que j'ai construit rappelle dans son ensemble

le galvanomètre à réflexion, de la forme inventée par Sir William Thomson; seulement j'ai modifié ce dernier dans les détails. (Parmi les modifications que je vais décrire, il en est plusieurs que Sir William Thomson et le professeur Rowland ont eu l'amabilité de me suggérer.) D'abord, la courte fibre de suspension fournie par les fabricants a été remplacée par une autre, celle-ci de $0^m,33$ de long, étirée et préparée avec un soin particulier. En outre, comme l'effet d'un faible changement donné de courant est proportionnel (toutes choses égales d'ailleurs) au moment magnétique et à la précision avec laquelle peut être lue la déviation angulaire de l'aiguille, le miroir et les aiguilles ont été disposés comme il suit. Pour les aimants ([1]), on prend de l'acier doux en feuilles de $\frac{1}{20}$ de millimètre d'épaisseur et on le roule en petits cylindres creux, chacun de $0^m,008$ de long et d'environ $0^m,001$ de diamètre. On trempe ces cylindres et on leur fait prendre une charge permanente de 900 unités de Gauss. On place dix cylindres en arrière du dos du miroir et dix au-dessous, ce qui fait vingt en tout. Le miroir à réflexion est rigoureusement concave, ayant été fait exprès; il a $9^{mm},5$ de diamètre et 1^m de rayon de courbure; il pèse $0^{gr},063$; on l'a platinisé sur le devant en faisant passer une charge électrique, par des électrodes de platine, dans le vide, selon le procédé du professeur Wright, de Yale College ([2]). La tige qui réunit le système supérieur et le système inférieur des aimants est un tube de verre capillaire; d'autre part, j'ai eu l'idée de remplacer la palette de platine des instruments ordinaires par des ailes de libellule, car ces ailes sont un modèle de légèreté et de rigidité qui

([1]) Le dessin et la construction des aimants creux sont dus à M. F.-W. Very, de cet observatoire.

([2]) C'est le professeur Wright qui a eu la bonté de platiniser pour moi ces délicats miroirs.

nous est offert par la nature et que l'art ne peut guère imiter.

La plaque de verre qui ferme le devant du galvanomètre a des côtés optiquement plans et parallèles; quant à l'écran, placé à 1^m de distance du miroir, c'est une portion d'un cylindre de 1^m de rayon, partagée en 500 divisions de $0^m,001$ chacune. Les dispositions optiques pour illuminer et former une image du fil en produisent une tellement précise que l'on peut distinctement noter un mouvement égal à $\frac{1}{10}$ d'une de ces divisions. Il y a un système indépendant, au moyen duquel l'observateur peut voir une seconde échelle, celle-ci opaque et renversée; pour cela, il faut regarder à l'aide d'un télescope qui soit dirigé vers une pièce attachée aux aiguilles, mais dans lequel le miroir concave déjà décrit devient le miroir d'un télescope Herschel. Ordinairement, l'aiguille est astatique dans des conditions telles que, sans aimant amortisseur, elle exécute une simple vibration en un laps de temps qui ne soit pas plus petit que 15^s, ni plus grand que 30^s. On peut, bien entendu, donner à cette aiguille une sensibilité beaucoup plus grande, mais j'ai trouvé qu'il n'y a aucun avantage correspondant à cette augmentation de sensibilité.

Pour donner une idée de la sensibilité de l'instrument, on peut dire que, quand il exécute une vibration simple en 20^s, une déviation de $\frac{1}{1000}$ de division de l'échelle est produite par un courant de $0^{amp},0000000005$ à travers les bobines de résistance de 20^{ohms}; or, comme je viens de le faire remarquer, on peut distinguer $\frac{1}{10}$ d'une de ces divisions. Ce qui prouve que ce degré de sensibilité est associé à un degré d'exactitude correspondant, réel et non nominal, c'est que de nombreuses séries de mesures concordantes ont été faites quand la déviation maxima ne dépassait pas trois divisions de ce genre, et que des mesures similaires ont été effectuées sur le spectre

invisible fourni par la glace fondante, dans un local obscur, lorsque la déviation maxima observée était de $1^{mm},6$, la plupart des déviations étant moindres que $0^{m},001$. D'autre part, pour que l'aiguille fût chassée immédiatement, et avec violence, hors de l'échelle, il suffirait d'exposer le même bolomètre à la lumière directe, ordinaire du soleil, en ne laissant passer que $\frac{1}{1000}$ du courant, c'est-à-dire le galvanomètre étant shunté au millième.

L'expérience m'a montré que ce galvanomètre, relié à un bolomètre semblable à celui que j'ai décrit, est capable d'enregistrer une perturbation de $\frac{1}{1000000000}$. Pour obtenir une précision correspondante dans les déterminations de poids, il faudrait une balance qui, tout en étant capable de peser 1^{kg}, éprouverait en même temps une oscillation non douteuse pour une différence d'un millième de milligramme dans l'une des balances. Une déviation d'un millième, accusée par un bolomètre semblable à celui dont je me suis servi pour étudier le spectre de la Lune ou celui de la glace fondante, correspond à un changement de température bien inférieur à $\frac{1}{100000}$ de degré C. dans les bandes du bolomètre, et nous venons de voir que l'on peut déceler environ $\frac{1}{10}$ de cette quantité. En d'autres termes, le bolomètre peut indiquer environ un millionième de degré et non seulement indiquer, mais mesurer une quantité inférieure à $\frac{1}{100000}$ de degré. Il est évident pour l'observateur expérimenté que ce degré d'exactitude ne sera atteint en réalité que si les bandes du bolomètre sont parfaitement à l'abri de toutes radiations et de tous courants d'air extérieurs, et surtout si l'image est fixée sur l'échelle quand le bolomètre n'est pas exposé à la chaleur. Je crois être parvenu à ce degré de précision.

Ayant décrit mon bolomètre, mon galvanomètre et mon spectromètre spécial, je ne m'arrêterai pas à dire comment on s'en sert quand la température des sources

de chaleur est relativement élevée et que l'observation est relativement facile; je donnerai un exemple de l'emploi de ces instruments dans les déterminations relativement difficiles des spectres d'une source à 180° et d'une source à — 2° C.

Dans le cas des bandes de bolomètre que j'ai décrites comme étant employées dans le spectre solaire et qui ont une largeur de $0^{mm},2$ à $0^{mm},04$, le spectre étant formé par un miroir de $1^{m},500$ de foyer, la largeur du bolomètre n'est que de $\frac{0,04}{1500} = \frac{1}{37500}$ du rayon, de sorte que dans ce dernier cas il ne sous-tend que 5″ d'arc environ. Pour les quantités de chaleur presque infinitésimales que nous observons dans les spectres de sources à si basses températures, il est nécessaire de se servir d'une lentille de court foyer avec un bolomètre dont la largeur soit de $0^{m},001$ à $0^{m},002$ (l'épaisseur des bandes restant la même). La valeur angulaire d'un millimètre pour le foyer, indiqué plus haut, de $0^{m},350$, représente à peu près 10′. Par conséquent, des bandes de bolomètre de $0^{m},001$ de largeur sous-tendent environ 10′ dans le foyer relativement court de ces lentilles particulières. Néanmoins, il est parfaitement possible de mettre au point à 1′ d'arc près, avec un bolomètre sous-tendant un arc de 10′, et c'est ce que l'on verra par les exemples que je vais donner.

EXEMPLES DE L'EMPLOI DES APPAREILS.

Voici d'abord une transcription des notes prises le 26 mars 1886, dans la mesure du spectre d'un cube de Leslie noirci, rempli d'aniline à 178° C. La mise au point sur D_2 est la mise au point, optique, sur la plus réfrangible des raies du sodium, dans le spectre du prisme de sel gemme, spectre que l'on cite toujours pour taxer d'inexactitude la mensuration de la chaleur par le bolomètre. On a toujours soin d'introduire dans le circuit

principal un second galvanomètre d'une sensibilité moindre (le galvanomètre de la pile) pour accuser toute variation dans l'intensité de cette pile pendant l'expérience, quoique cette intensité soit naturellement maintenue aussi constante que possible.

Observations dans le spectre d'un cube de Leslie contenant de l'aniline à l'ébullition.

Extrait des notes de laboratoire.

Station, Allegheny.
Date, 30 mars 1886.
Boule humide (à l'intérieur du laboratoire) à $10^h 45^m = 17°,2$ C.
Boule sèche » » $10^h 45^m = 21°,8$ C.
Ouverture de la fente $= 0^m,001$.
Prisme employé : Hastings n° 2 (sel gemme). Angle de réfraction à cette observation $= 59°58'20''$.
Longueur focale des lentilles de sel de roche pour la lumière blanche (ou pour la flamme de sodium) $= 350^{mm}$.
Longueur focale pour les rayons invisibles, de déviation $38°45' = 0^m,368$.

Valeur angulaire de la fente $= \frac{3438}{368} = 9',3$.

Spectre projeté à l'ouest.
Galvanomètre n° 3 (aimant amortisseur à $0^m,40$).
Temps d'une vibration simple, 14^s (pendant le passage du courant).
Bolomètre n° 16 (ouverture $0^m,001$).
Lecture sur la fente (avant le montage du prisme), $0°0'0''$.
Mise au point sur D_2 à travers le prisme $= 41°3',0''$.
Galvanomètre de la pile, déviation $= 113$ div.
» » , constante $= 0,000331$.
Courant de la pile $= 0^{amp},037$.
Lecteur au cercle = J. E. K.
» au galvanomètre = S. P. L.
» aux thermomètres = F. W. V.
Expositions en retirant un écran d'étain brillant, refroidi par de la neige fondante.
But de l'expérience : nouvelle détermination de la position du maximum dans le spectre de l'aniline bouillante.

Des mensurations préalables ayant montré à peu près la déviation du rayon à laquelle se trouverait le maximum de chaleur, nous cherchons d'abord au voisinage de ce point :

Heure.	Température de l'aniline en degrés C.	Déviation du rayon.	Déviation au galvanomètre.	Déviation moyenne au galvanomètre.
h m	o	o ′		div.
12.30.... 12.45....	179,0	39.00	20 20	20
»	»	38.50	24 24	24
»	178,6	38.40	22 21	21,5
»	»	38.30	19 18	18,5
»	177,8	38.20	15 15	15

Ces mesures préliminaires montrant que le maximum se trouve quelque part entre 38° 40′ et 39° 00′, nous reprenons les mesures et nous obtenons les résultats suivants :

Température en degrés C.	Déviations du rayon 39° 00′	38° 55′	38° 50′	38° 45′	38° 40′	Déviations du maximum, déduites de ce qui précède.
	Déviations du galvanomètre.					
o						o ′
178,8......	19,0	22,3	24,0	23,5	22,5	38.48,4
179,0......	19,0	23,5	24,2	24,5	21,7	38.47,2
179,1......	20,5	21,7	24,0	24,5	22,0	38.46,8
179,1......	18,2	22,3	25,5	25,0	22,0	38.47,6
179,1......	18,2	22,7	24,5	24,0	22,3	38.48,5
179,1......	19,0	22,2	25,0	25,0	22,3	38.47,5
Valeur moyenne du maximum....						38.47,4 ± 0′,2

La première colonne donne l'excès de température, considéré ici comme étant le même que celui du cube de Leslie.

Les cinq colonnes suivantes contiennent les lectures

relatives aux déviations du rayon, à intervalles de cinq minutes, de 39°00′ à 38°40′; elles accusent un maximum entre 38°50′ et 38°45′. Afin de déterminer plus exactement la position de ce maximum, on trace pour chaque détermination une courbe d'interpolation, courbe dont les abscisses sont des déviations du rayon et dont les ordonnées sont les déviations du galvanomètre. Les résultats se trouvent dans la septième colonne; on voit que la position du maximum est de 38°47′24″, avec une erreur probable d'environ 10″. La valeur absolue du maximum dans les déviations galvanométriques n'a plus d'importance pour nous. L'erreur d'angle probable dans la position du maximum dépend ici principalement du degré de courbure de la courbe en question, lequel, en effet, nous donne notre point de repère.

Passons maintenant à l'erreur probable d'une lecture de galvanomètre. Pour l'indiquer, je vais reproduire les résultats d'une série de douze lectures effectuées consécutivement dans le même spectre, sur le rayon dont la déviation est 38°45′; on trouve ici que la lecture moyenne est de $23^{\text{div}},93$, l'erreur probable de la moyenne étant de $0^{\text{div}},123$, ou d'un peu plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre sur l'échelle du galvanomètre.

	Température		Déviation	
Heure.	de l'appareil.	de l'aniline.	du rayon.	du galvanomètre.
h m	o	o	o ′	div.
2.17......	21,2	179,1	38.45	24,3
»	»	»	»	25,2
»	»	»	»	24,9
»	»	»	»	23,5
»	»	»	»	23,9
»	»	»	»	24,1
»	»	»	»	23,2
»	»	»	»	23,5
»	»	»	»	23,7

Heure.	Température de l'appareil.	Température de l'aniline.	Déviation du rayon.	Déviation du galvanomètre.
h m	o	o	o ′	div.
»	»	»	»	23,4
»	»	»	»	24,0
»	»	»	»	23,5

Déviation moyenne du rayon = 23,93 ± 0,123.

On remarquera que l'erreur probable d'une seule observation est d'environ $0^{div},4$ ou, à peu près, 1 pour 100 de la très petite déviation galvanométrique qu'elle affecte. L'expérience montre qu'une erreur même de ce degré n'est probable que dans le cas des radiations excessivement faibles que nous sommes en train de considérer. Voici enfin les résultats de quelques lectures effectuées aux températures ci-dessous pour déterminer la forme de la courbe en dehors du maximum :

Température de l'appareil.	Température de l'aniline.	Déviation du rayon.	Déviation du galvanomètre.
o	o	o ′	div.
21,2	179,1	39.45	0,3
»	»	39.30	1,4
»	»	39.15	9,0
»	»	38.45	24,0
»	»	38.30	19,0
»	»	38.15	16,3
»	»	38.00	18,5
»	»	37.30	14,5
»	»	37.00	10,0
»	»	36.30	6,9
»	»	36.00	5,7
»	»	35.00	2,2
»	»	34.00	2,7
»	»	33.00	0,9

En construisant la courbe d'après ces observations, on remarque qu'il existe un second maximum vers 37°55′ et une dépression vers 38° 15′. Un certain nombre de mesures

me semblent indiquer que, dans cette région, le spectre d'absorption de l'atmosphère présente une grande bande froide qui croît en été et dans l'air humide, diminue en hiver et dans l'air sec. Elle dépend donc probablement de la présence de la vapeur d'eau dans l'air; d'après un grand nombre d'autres mesures, il me paraît possible que cette bande, même si elle est produite par la courte colonne d'air entre la source de chaleur et le bolomètre (ou, ce qui se concevrait encore, par une pellicule d'humidité, presque imperceptible), exerce une action assez intense pour modifier la forme de la courbe d'énergie.

En traçant à main levée une courbe reliant les deux maxima, j'ai estimé que la position du maximum avant l'absorption se trouve à 38°32′, ce qui concorde assez bien avec la forme de la courbe observée, par un temps froid, dans une atmosphère sèche.

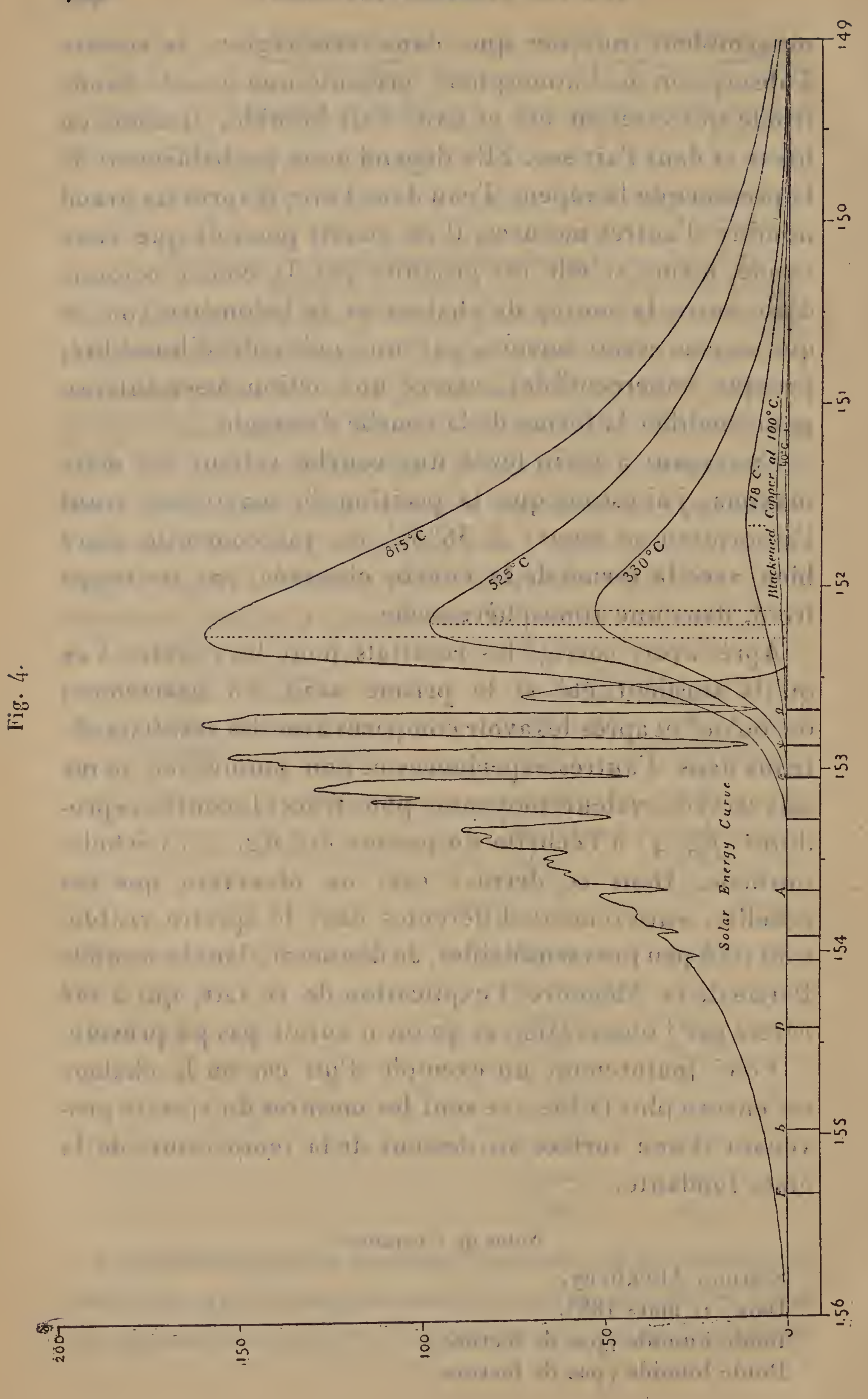
Après avoir corrigé les résultats pour les réduire à ce qu'ils auraient été si le prisme avait eu exactement 60°00′00″ et après les avoir comparés avec des résultats obtenus dans d'autres expériences et non donnés ici, je me suis servi des valeurs moyennes pour tracer la courbe reproduite (*fig.* 4) à l'échelle du prisme et (*fig.* 1) à l'échelle normale. Dans ce dernier cas, on observera que ces échelles, entièrement différentes dans le spectre visible, sont ici à peu près semblables. Je donnerai, dans la seconde Partie de ce Mémoire, l'explication de ce fait, qui a été révélé par l'observation et qu'on n'aurait pas pu prévoir.

Voici maintenant un exemple d'un cas où la chaleur est encore plus faible : ce sont les mesures du spectre provenant d'une surface au-dessous de la température de la glace fondante.

Notes de laboratoire.

Station, Allegheny.
Date, 24 mars 1885.
Boule humide (pas de lecture).
Boule humide (pas de lecture).

Fig. 4.


815°C
525°C
330°C
178°C
Blackened Copper at 100°C.
40°C
Solar Energy Curve
A
D
b
F
1.49
1.50
1.51
1.52
1.53
1.54
1.55
1.56
0
50
100
150
200

Température de l'appareil à 11^h = — 2°, 5 C.
» » à midi 30^m = — 1°, 4 C.
Ouverture de la fente = 0^m,002.
Prisme employé, Hastings n° 2.
» » (angle de réfraction 59° 57′ 35″).
Galvanomètre = n° 3.
Durée approximative d'une vibration simple = 15^s.
Bolomètre = n° 3 (0^m,002 d'ouverture).
Déviation de D_2 = 41° 10′.
Courant de la pile = 0^{amp},045.
Lecteur au cercle = J. E. K.
Lecteur au galvanomètre = F. W. V.
But de l'observation : mesure de la distribution de l'énergie dans le spectre *négatif* d'un vase noirci, contenant un mélange de neige et de sel à une température de — 20°, et vers lequel le bolomètre rayonne.

Observations. — J'ai supposé, d'après des expériences préalables, à des températures plus élevées, que la position du maximum se trouvait au voisinage de 38° de déviation du rayon. C'est pourquoi je commence la recherche, qu'on veuille bien le remarquer, en exposant le bolomètre à la radiation invisible dont la déviation est de 38° dans le prisme de sel de roche en question, la déviation du rayon visible le plus bas étant un peu moindre que 40° 20′.

Pour la disposition de l'appareil, voir *fig.* 2. Pour faire les expositions, je plaçais l'écran froid devant la fente. Je notais ensuite les lectures du galvanomètre : 1° au moment d'exposer; 2° quand les bandes du bolomètre avaient rayonné vers l'écran froid, pendant environ quinze secondes, et que l'équilibre pour les conditions de l'exposition avait été atteint; 3° au bout d'un laps de temps après que l'exposition avait cessé et que le galvanomètre était retourné à peu près à sa position primitive.

Le bolomètre acquiert son état d'équilibre pour la chaleur en une fraction de seconde; si pour une lecture on prend trente secondes comme on l'indique ici, c'est pour pouvoir attendre les mouvements du galvanomètre. Si je n'ai pas opéré un plus grand nombre de lectures, c'est

parce que celles que j'ai faites ont pris toute la journée et qu'il est important d'obtenir les premiers résultats au moyen du prisme récemment poli, car sa surface se détériore rapidement par l'exposition à l'air.

PREMIÈRE SÉRIE.

Température de l'écran froid.	Déviation du rayon.	Déviation galvanométrique.	Déviation moyenne.
°C.	°		div.
	38.00	−11,5	−11,8
	»	−12,0	
	37.30	− 9,0	
−20,3.....	»	− 7,5	− 8,5
	»	− 9,0	
	37.00	− 7,0	− 7,3
	»	− 7,5	
	38.00	−11,0	−11,3
	»	−11,5	
	38.30	− 6,0	
−20,2.....	»	− 8,0	− 7,3
	»	− 8,0	
	39.00	− 3,0	
	»	− 4,5	− 4,0 (1)
	»	− 4,5	
	38.10	− 5,5	
	»	− 7,0	− 6,3
	»	− 6,5	
	37.50	− 8,0	
	»	− 5,5	− 7,4
−19,9.....	»	− 9,5	
	»	− 6,5	
	37.40	− 6,5	− 7,0
	»	− 7,5	
	37.30	− 6,0	− 6,5
	»	− 7,0	
	38.00	− 7,0	− 6,3 (2)
−19,3.....	»	− 5,5	

(1) Il se formait du givre sur la surface de l'écran froid.

(2) La surface du vase noirci contenant le mélange frigorifique s'était tellement recouverte de givre que la radiation était beaucoup réduite. Je fis un mélange nouveau, je nettoyai et renoircis la surface.

SECONDE SÉRIE.

Température de l'écran froid.	Déviation du rayon.	Déviation galvanométrique.	
°C.	° ′	div.	
−19,8........	38.10	− 8,0	
	38.00	− 8,8	
	37.50	− 8,5	
	37.40	− 8,8	
	37.30	−10,0	
−19,3........	»	− 9,5	
	37.40	−11,0	
	37.50	− 9,0	
	38.00	− 9,0	
	38.10	− 8,5	
−19,2........	35.00	incertaine	
	36.00	− 7,0	−4,5
	»	− 3,5	
	»	− 3,0	

Première série, temp. moyenne du local.......		°C − 2,0
» » » »	de l'écran froid	−19,9
	Différence.........	17,9
Seconde série, temp. moyenne du local........		− 1,6
» » » »	de l'écran froid..	−19,4
	Différence.........	17,8

Déviation du rayon.	39°00′.	38°30′.	38°10′.	38°00′.	37°50′.	37°40′.	37°30′.	37°00′.	36°00′.
Première série.	− 4°,0	− 7°,3	− 6°,3	−11°,8 −11,3 − 6,3	− 7°,4	− 7°,0	− 8°,5 − 6,5	− 7°,3	
Moyenne....	− 4,0	− 7,3	− 6,3	− 9,8	− 7,4	− 7,0	− 7,5	− 7,3	
Seconde série...			− 8,0 − 8,5	− 8,8 − 9,0	− 8,5 − 9,0	− 8,8 −11,0	−10,0 − 9,5		− 4°,5
Moyenne....			− 8,3	− 8,9	− 8,8	− 9,9	− 9,8		− 4,5

Erreur d'une lecture simple près du maximum, $0^{div},5$.

Maximum déduit, entre $37°40'$ et $38°00'$, probablement plus près du premier, soit $37°40' \pm 5'$.

En changeant les signes négatifs en signes positifs, on peut considérer que ce soit là le spectre d'un corps à — 2°C. et ayant un excès de 18°C. sur son entourage.

Pour la raison que je viens d'indiquer, les lectures ne sont pas multipliées de façon à donner une détermination suffisante de l'erreur probable d'une lecture en chaque point séparé; mais, en supposant que l'erreur moyenne soit la même que pour les lectures principales, on obtiendra les poids attribués à ces lectures (appartenant aux douze premières mesures de la première série); on conçoit, du reste, que ce procédé est spécial à la présente mensuration, excessivement délicate et difficile. Quant à l'étendue considérable entre les limites de laquelle le maximum lui-même peut se trouver sur l'échelle des ordonnées, on verra, en jetant un coup d'œil sur la *fig.* 1, que la courbe est assez plate pour qu'il n'y ait pas de maximum bien défini, et que la courbe tracée à vue d'œil est au moins aussi incertaine que celle tracée d'après le bolomètre.

Le Tableau suivant contient cette mesure et d'autres du même caractère, relatives exclusivement aux spectres des surfaces au-dessous de 0°C. Il renferme : 1° les données d'observation; 2° la température moyenne de la bande du bolomètre; 3° la température moyenne de l'écran froid vers lequel se fait le rayonnement; 4° la différence de température; 5° la déviation observée; 6° l'angle du prisme de sel de roche; 7° l'indice de réfraction, tel qu'il résulte de ce qui précède, pour la position de l'ordonnée maxima dans le spectre négatif ainsi obtenu; 8° le poids assigné à l'observation; 9° le produit de n et de p.

DATES.	TEMPÉRATURE du bolomètre.	TEMPÉRATURE de l'écran.	DIFFÉR. de température.	DIVISION de l'ordonnée maxima.	ANGLE du prisme	INDICE de réfraction n.	POIDS de l'expérience p.	$n \times p$.
	o	o	o		o ′			
24 mars 1885 . .	—2	—20	+18	37,45	59.58	1,5076	10	15,0700
4 février 1886.	—5	—20	+15	38,00	59.59	1,5096	2	3,0192
6 »	—3,2	—20	+16,8	37,30	59.57	1,5042	2	3,0084
26 »	—1,4	—20,2	+18,8	37,30	59.58	1,5040	3	4,5120
27_1 »	—1,7	—20,5	+18,8	37,06	59.58	1,4994	3	4,4982
27_2 »	»	»	»	37,18	59.58	1,5014	3	4,5042
27_3 »	»	»	»	37,30	59.58	1,5040	3	4,5120

Indice de réfraction déduit pour le maximum, 1,5048.

Cet indice correspond à une déviation du rayon égale à 37°36′, pour un prisme de 60°.

C'est d'après cette valeur résultante et d'après des observations semblables à celles données plus haut en détail, mais à l'échelle normale, non à l'échelle du prisme, que j'ai obtenu la courbe de la *fig.* 1. Je décris plus loin la manière de déterminer les longueurs d'onde.

Je ne donne pas ici les observations séparées que j'ai faites avec l'arc électrique, le platine incandescent ou avec le cube à des températures plus élevées, ou avec les surfaces de cuivre, parce que la détermination de la plupart de ces maxima est évidemment d'une facilité relative, et aussi parce que j'espère donner ces maxima dans un Mémoire où je déterminerai les valeurs absolues des radiations spectrales d'un corps à toutes les températures, depuis celle de la fusion du platine jusqu'à celle de la fusion de la glace. Mais comme, jusqu'à présent, les physiciens n'ont su étudier que l'ensemble de la radiation des corps au-dessous de l'incandescence, j'ai pensé qu'il serait intéressant de donner ici quelques-uns des résultats d'observations telles que les précédentes, nouvelles il me semble, sur les spectres thermiques de corps de ce genre,

en tant qu'il est nécessaire pour déterminer si la position du maximūm varie avec la température de la source, car quelques physiciens ont avancé récemment que cette position était invariable.

M. W.-W. Jacques a fait des expériences de cet ordre, et il a trouvé [1] que « la distribution de la chaleur dans le spectre d'une source de radiation, solide ou liquide, est à peu près indépendante de la température de la source ». Il était évident, d'après les expériences de M. Jacques, que le déplacement du maximum devait être faible et difficile à déterminer quantitativement, mais j'ai pensé que cette détermination pouvait être effectuée avec le spectre pur et les délicats appareils de mesure à ma disposition. En conséquence, j'ai pris pour surface radiante, en vue d'opérer des mensurations semblables à celles qui viennent d'être décrites, tantôt du cuivre recouvert de noir de fumée, ce cuivre étant porté aux températures approximatives de 815°C., de 525°C. et de 330°C., tantôt le cube de Leslie, à des températures de 178°C., de 100°C., de 40°C. et de —20°C., l'excès sur la température du local étant, dans les derniers cas, respectivement 185°C., 88°C., 46°C. et — 18°C.

On trouvera, dans la *fig.* 4, les courbes représentant la radiation de ces sources; les abscisses sont proportionnelles aux indices de réfraction dans le prisme de sel de roche; mais les ordonnées ne sont qu'approximativement proportionnelles aux déviations du galvanomètre dues à la chaleur aux points correspondants; car l'objet principal du présent Mémoire, ce n'est pas la relation entre

---

(1) *Distribution of heat in the spectra of various sources of radiation* (Distribution de la chaleur dans les spectres de diverses sources de radiation), par M. William W. Jacques, Ph. D. (*Proceedings of the American Academy*, avril 1879).

Comparer aussi les résultats donnés par le Dr E. Lecher : *Ueber Ausstrahlung und Absorption* (sur le rayonnement et l'absorption); *Annalen der Physik und Chemie*, t. XVII, p. 477).

les quantités de chaleur émise et les températures des sources d'émission, mais c'est surtout l'effet secondaire du mouvement progressif du maximum. On verra que les courbes mettent en évidence cet effet secondaire.

Date de l'observation.	Température approximative de la source.	Excès approximatif.	Déviation de l'ordonnée maxima de la courbe de chaleur, cette ordonnée étant ramenée à un prisme de 60°.
	°C.	°C.	° ′
7 octobre 1885....	815	803	39.10
3 »	525	505	39. 5
7 »	330	318	39. 3
3 »	330	310	39. 2
26 septembre 1885..	300	275	38.44
20 mars 1885.......	178	185	38.37
30 mars 1886.......	179	179	38.34
19 août 1885.......	179	152	38.36
20 mars 1885......	119	126	38.27
7 octobre 1885....	100	88	38.24
3 »	99	79	38.29
21 mars 1885.......	40	46	38. 2
24 mars 1885....... / 24 février 1886.....	— 02	18	37.36

Pour chacune des courbes de la *fig.* 4, il faut observer que, bien qu'on en aperçoive à peu près toute la surface, cependant, en raison de l'extension de la courbe de chaleur vers la droite, la longueur que l'on voit est limitée ici par les dimensions de la figure, tandis que l'extrémité mesurée dans chaque courbe correspond en réalité à un indice moindre que 1,45. Je donne ci-dessus un Tableau présentant les données d'observation, les différences de température approximative et les déviations approximatives de l'ordonnée correspondant au point de chaleur maxima dans le spectre prismatique (de sel de roche), ces

déviations étant ramenées à un angle de réfraction de $60°00'00''$. La dernière colonne, on le remarquera, montre de la manière la plus indiscutable le mouvement progressif du maximum. On peut déterminer à une minute d'arc près la déviation de l'ordonnée maxima pour tous les corps au-dessus de 100°C. Je n'ai cru nécessaire de donner l'erreur probable de position du maximum que pour tous les corps à 100°C. et au-dessous. Les températures élevées, je le répète, ne sont déterminées ici qu'avec une approximation suffisante pour rendre certain que l'ordonnée thermique maxima augmente au fur et à mesure que la température correspondante s'élève. Il est évidemment impossible de présenter dans ce dessin une échelle quelconque d'ordonnées qui les rende comparables dans leur ensemble aux ordonnées énormément plus grandes qu'il faudrait pour représenter à la même échelle le spectre solaire prismatique. Celui-ci est représenté sur la gauche du dessin : correctement en ce qui concerne l'échelle des abscisses, lesquelles représentent ici des indices de réfraction pour le sel gemme, mais (il est à peine besoin de le dire) incorrectement en ce qui concerne les quantités de chaleur ; celles-ci, dans la courbe solaire, devraient être représentées par des ordonnées environ mille fois plus grandes.

Une image exacte de l'énergie de chacune des raies spectrales de corps à toutes les températures entre 0° et 2000°C. nous fournirait, si on pouvait la tracer, des renseignements que l'on n'a pas encore pu se procurer, puisque dans ce cas on pourrait étudier pour la première fois, non pas en bloc, mais analytiquement, toutes les radiations thermiques. La tentative que je ferai de présenter des données de ce genre pour remanier nos lois presque empiriques reliant la radiation à la température demandera évidemment un Mémoire spécial. On a cependant le droit, dès à présent et d'après les modèles restreints que

je présente ici, de tirer les conclusions suivantes, qui ont un intérêt spécial en ce qui concerne les spectres des corps sombres et *froids*, spectres au sujet desquels on ne savait rien jusqu'à présent.

1° La chaleur représentée par les aires de ces courbes est presque entièrement d'un caractère qui n'a pas été observé dans le spectre du Soleil, ces longueurs d'onde en général n'étant pas transmissibles par le verre, matière comparativement diathermane pour les ondes thermiques solaires les plus basses (celles de $2^{\mu},7$) qui pénètrent dans notre atmosphère. Pour le montrer plus clairement, j'ai tracé (*fig.* 1 et 4), à l'échelle des abscisses, le spectre solaire fourni par le prisme de sel gemme, et je l'ai placé dans sa vraie position par rapport au spectre des courbes de chaleur que j'ai citées. Le maximum de ces dernières se trouve dans chaque cas, comme on le voit, bien au-dessous de la partie la plus basse de cette chaleur solaire invisible [1].

2° Malgré la compression de l'infra-rouge par le prisme, ces courbes de chaleur s'étendent indéfiniment dans la direction des indices les plus faibles, de sorte que nous ne pouvons en réalité représenter qu'une partie de cette étendue, dans notre figure. Les mesures déjà citées, dans le cas de la courbe pour le cube de Leslie à 178°C. par exemple, montrent une chaleur très mesurable à une déviation de 33°, qui correspond à un indice de réfraction de 1,4511, tandis que l'indice le plus petit donné dans la figure est 1,49.

3° Quand la température croît, toutes les ordonnées croissent, mais non dans des proportions égales : les ordonnées qui correspondent à la chaleur dans les parties

(1) Les longueurs d'onde indiquées dans la *fig.* 1 sont plus grandes que dans une figure analogue récemment publiée (*American Journal of Science*, janvier 1886), parce que les valeurs des longueurs d'onde données dans ce cas sont bien en deçà de la vérité.

les plus réfrangibles croissent bien plus rapidement que celles correspondant à la chaleur la moins réfrangible.

4° La conséquence nécessaire de ceci, c'est que l'ordonnée maxima se déplace progressivement vers l'extrémité la plus réfrangible, au fur et à mesure que la température augmente : ce fait du reste a déjà été observé.

5° Ces courbes prismatiques ne sont pas symétriques ; la partie la plus considérable de l'aire se trouve, dans chaque cas, au-dessous du maximum, c'est-à-dire vers la plus grande longueur d'onde, et la descente est toujours plus abrupte du côté le plus réfrangible.

6° Les longueurs d'onde correspondant à la plupart de ces courbes doivent dépasser énormément toutes les longueurs d'onde mesurées jusqu'à présent, ainsi que nous pouvons le conclure de la comparaison de leur position avec celle de la chaleur solaire invisible la plus basse.

Comme les spectres produits par des surfaces à la température de l'eau bouillante ou de la glace fondante sont ceux auxquels s'attache le plus grand intérêt, au point de vue de la température du sol, et comme ces spectres ne se voient pas bien sur la même échelle d'ordonnées que celle du cuivre rouge chaud, je représente ces deux spectres à part, dans la *fig.* 1, mais à l'échelle des longueurs d'onde, et non à l'échelle du prisme.

Je n'essaye pas de représenter, dans cette Planche, les quantités relatives de chaleur, telles qu'elles existent entre les courbes du Soleil et du cube de Leslie ; mais on comprendra qu'ici les dernières courbes s'étendent vers la droite bien plus loin qu'on ne peut les représenter, vu les dimensions de la Planche. Le lecteur observera que cette figure fournit des renseignements d'un caractère tout à fait différent de ceux de la *fig.* 4 ; car c'est ici que je suis pour la première fois à même de fournir, au sujet des longueurs d'onde de la chaleur mesurées, des documents dont on ne savait rien jusqu'ici.

Je vais maintenant, dans la seconde Partie de ce Mémoire, décrire la mensuration, dont je m'occupe actuellement, de ces longueurs d'onde non reconnues jusqu'à présent.

LONGUEURS D'ONDE NON RECONNUES JUSQU'À PRÉSENT.

J'ai déjà présenté une description de la méthode au moyen de laquelle il m'est possible de fixer les longueurs d'onde du spectre solaire par des mesures directes, jusqu'à environ 23 000 de l'échelle d'Angström. A ce point, la chaleur dans le spectre solaire normal était devenue si faible que mesurer cette chaleur était en 1881 la limite de ce que je pouvais faire. On se souviendra qu'il est relativement facile d'étudier le spectre prismatique de l'infra-rouge, parce que le prisme condense la chaleur, mais que le réseau la diffuse et l'affaiblit considérablement, de sorte que, fût-ce uniquement pour cette cause, les mesures dans cette partie du spectre du réseau paraîtraient énormément plus difficiles que les mesures dans le spectre du prisme. Mais, indépendamment de cela, mon réseau en général n'emploie pas plus de la dixième partie de la chaleur qui appartient à un rayon quelconque. C'est en raison de ces causes combinées que, dans certaines parties où j'ai été obligé de faire des mesures, la chaleur est presque infinitésimale.

Si je suis conduit à entreprendre ce travail, mon principal objet n'est pas de résoudre les questions théoriques, quelque intéressantes qu'elles soient, que l'on provoque quand on parle de déterminer les rapports entre la dispersion et la longueur d'onde, mais de trouver un moyen qui permette ensuite à tous les observateurs de déterminer la longueur des ondes visibles ou invisibles d'une chaleur quelconque, provenant soit d'une source céleste, soit d'une source terrestre et observée dans un prisme quelconque; et d'acquérir ainsi cette connaissance de la constitution intime des corps radiants, à laquelle on ne peut parvenir

d'ordinaire que par la connaissance de la période vibratoire de leurs molécules. Mon but est d'inaugurer un moyen plus fécond de recherches dans toute la région inexplorée de l'énergie infra-rouge provenant non seulement de sources célestes, mais de sources terrestres; l'importance du résultat auquel je vise justifiera, je l'espère, le travail consacré aux déterminations suivantes. Je puis espérer qu'un intérêt plus vif s'attachera à mon essai de démontrer le caractère d'une certaine courbe, quand on verra que la connaissance de sa véritable forme a cessé de n'être qu'une matière de spéculation abstraite, mais que, en s'ajoutant à ce qui a déjà été publié, elle nous ouvrira des régions de recherches aussi vastes que je l'ai indiqué. Ce que l'on remarquera principalement, c'est que mes résultats affectent l'opinion relative aux considérations théoriques auxquelles je viens de faire allusion sur la relation entre la longueur d'onde et la dispersion.

J'ai déjà donné une figure du spectre solaire, se terminant près de $2^{\mu},7$ ou de $2^{\mu},8$, et j'ai dit que, malgré de légères indications de chaleur solaire au-dessous de ce point, la radiation solaire au delà paraissait sensiblement supprimée; à vrai dire, il y avait au delà une bande froide presque illimitée. En disant que la chaleur solaire cesse sensiblement au-dessous de ce point, je ne prétends donc pas affirmer qu'il n'en peut pas exister du tout, mais qu'il n'y en a absolument pas qui soit sensible aux délicats appareils avec lesquels ces déterminations très minutieuses ont été faites, et qu'en tout cas il n'en existe pas d'un ordre tant soit peu comparable à celle des portions de chaleur les plus étroites déjà décrites.

Le lecteur, pour apprécier plus nettement la difficulté de constater l'existence de cette chaleur solaire au-dessous de 3^{μ} et la quantité infinitésimale de celle-ci, dans le cas où elle existerait, n'aura qu'à regarder la *fig.* 1 et à se dire que, s'il y avait de la chaleur solaire en 4^{μ}, la plus

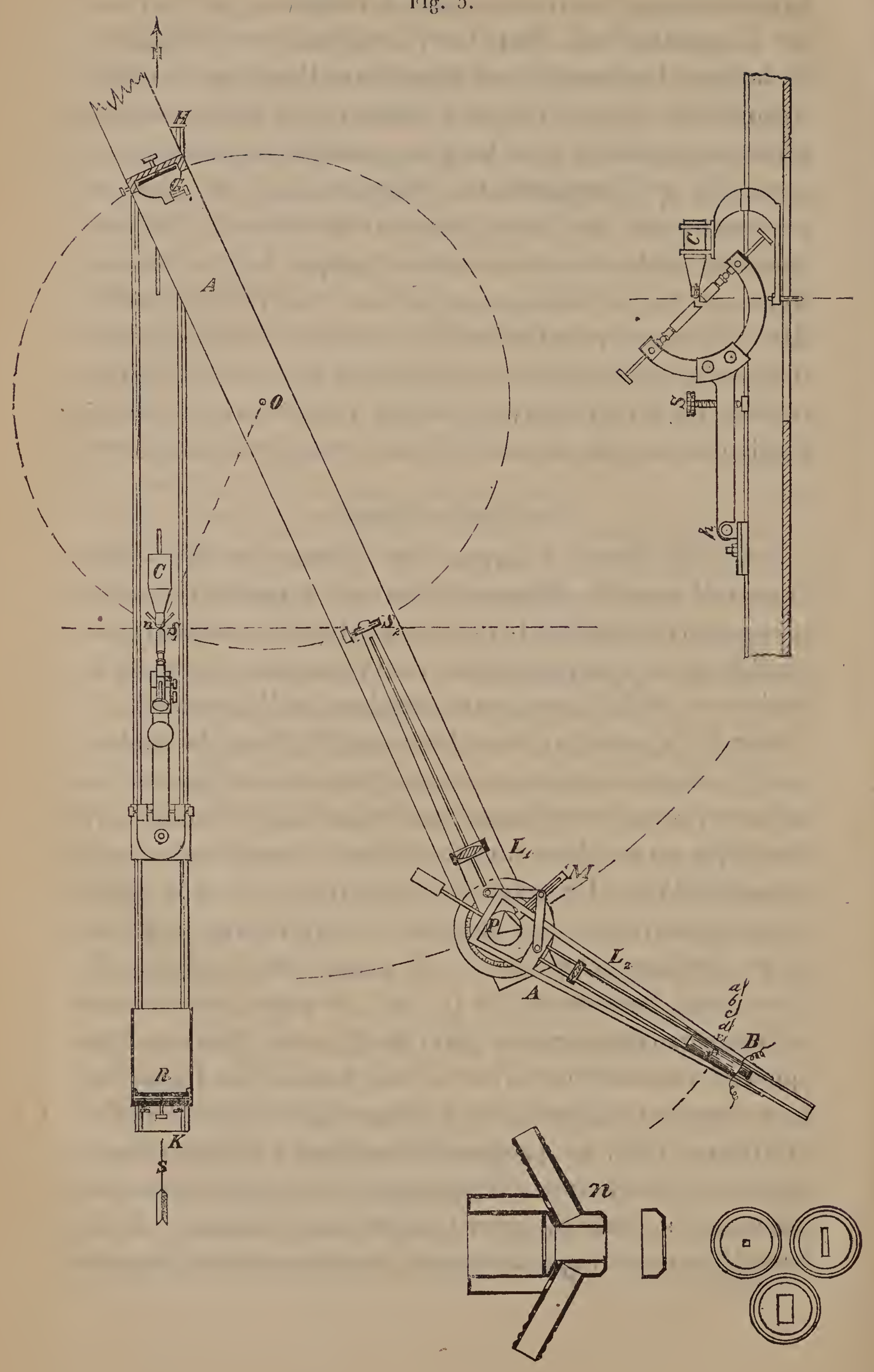
haute ordonnée la représentant à l'échelle que l'on voit sur la gauche de la Planche n'occuperait pas l'épaisseur de la ligne horizontale qui représente l'axe des abscisses. Néanmoins, je suis enclin à admettre, d'après mes expériences exécutées avec les plus sensibles de mes derniers appareils, qu'il reparaît ici quelque genre de chaleur, provenant soit de l'atmosphère du Soleil, soit d'ailleurs que cette chaleur ne se manifeste pas par la pile thermo-électrique la plus délicate; qu'en tout cas, si elle est réelle, elle est presque infinitésimale ou du même ordre d'intensité que celle du spectre lunaire; c'est donc avec cette restriction qu'il faut entendre ce que j'ai dit : qu'il n'existe pas de chaleur solaire sensible dans cette partie du spectre.

NOUVEAUX APPAREILS.

J'ai déjà décrit à propos du prisme de flint-glass l'appareil pour la détermination des longueurs d'onde. L'appareil suivant est le même en principe, avec certaines modifications qui permettent de l'employer, soit pour la chaleur du Soleil, soit pour la chaleur de l'électricité.

Soit S_1 la première fente (voir *fig.* 5). Pour la chaleur solaire, elle a des volets à double mouvement, gouvernés par une vis micrométrique, tandis que dans le cas de l'arc électrique on emploie une fente d'une forme spéciale et entourée d'eau. En voici la description : G est le grand réseau concave. La tige massive A déjà décrite porte le grand système de pièces de sel gemme S_2, L_1, P, L_2, B. G est fixé à l'extrémité de la tige, de sorte que son axe collimateur coïncide avec celui de L_1; par l'action d'un appareil automatique qu'on ne voit pas ici, les fentes S_1, S_2 se trouvent toujours dans la même ligne droite, à angles droits avec GS_1. Le professeur Rowland a démontré que, dans ces circonstances, la longueur de l'onde lumineuse traversant la fente S_1, pour tomber sur le réseau et de là être réfractée et dispersée vers S_2, est directement propor-

Fig. 5.



tionnelle à la distance S_1S_2. En conséquence de cette relation extrêmement simple, on peut dire immédiatement quels sont les rayons, visibles ou invisibles, qui à un moment quelconque traversent la fente pour pénétrer dans notre système de pièces en sel de roche.

La gravure représente la disposition adoptée pour la chaleur de l'arc électrique, qui est placé immédiatement en avant du bec spécial n portant la fente S_1. Je me propose de me servir de l'arc, surtout dans l'extrême infra-rouge, plus loin que la chaleur solaire et partout où la chaleur est excessivement faible. On constate que la partie la plus chaude de l'arc électrique se trouve dans le cratère du charbon positif, à l'abri de la vision directe et n'occupant qu'un espace de 3^{mmq} ou 4^{mmq}, même dans de grands arcs. Les charbons doivent donc être inclinés de façon qu'un rayon horizontal puisse s'échapper de ce cratère presque caché qui, en raison de ses faibles dimensions, devrait être mis à peu près en contact avec la fente pour en utiliser l'aire tout entière, si petite qu'elle soit. Dans le cas actuel l'inclinaison des charbons empêcherait un tel rapprochement. Des expériences avec diverses formes de bandes et de charbons incandescents, dirigés dans la position ordinaire par un mouvement d'horlogerie, ont prouvé la nécessité d'adopter la disposition spéciale au moyen de laquelle nous avons réussi à surmonter ces difficultés. Une partie de la *fig.* 5 représente en coupe et en élévation, à l'échelle de $\frac{1}{2}$, une fente spéciale, de forme conique, autour de laquelle on fait circuler un filet d'eau. Une autre partie représente à une plus petite échelle les charbons et l'appareil qui permet de les mettre à une hauteur quelconque, inclinés sous un angle quelconque par rapport à la verticale, reculés ou rapprochés à une distance quelconque. On les place ordinairement presque en contact avec la fente spéciale S_1. La circulation d'eau est évidemment nécessaire, ne fût-ce que pour empêcher la fusion des volets

de la fente, ce qui arriverait autrement. Il y a une autre nécessité à cette circulation d'eau. Le besoin d'une fente que l'on puisse refroidir artificiellement pour des mesures dans l'extrême infra-rouge du spectre de l'arc électrique apparaîtra plus nettement encore quand j'aurai dit que, pour ces extrêmes longueurs d'onde, la radiation de l'arc est comparativement si petite que la chaleur provenant de la partie la plus chaude du charbon, quand son éclat est éblouissant, ne dépasse pas beaucoup celle d'un morceau de glace fondante. Par conséquent, si nous avons à distinguer ici entre la radiation qui, venant du charbon incandescent, passe par la fente ouverte et celle qui vient des coins adjacents de la fente, cette seconde chaleur se mélangeant inévitablement plus ou moins avec la première, il faut faire aussi grande que possible la différence entre les deux températures.

Suivons maintenant sur la *fig.* 5 la marche du rayon émis par cet arc électrique. Nous voyons qu'il tombe sur le réseau G (que je vais décrire) et que ce réseau l'étale, non en un spectre, mais en un grand nombre de spectres superposés, distribués le long de la circonférence d'un cercle, dont le centre, en O, est équidistant de G, S_1 et S_2. Pour montrer ceci plus clairement, supposons que nous nous proposions de mesurer la chaleur dans quelque rayon du spectre visible, tel que le rayon près de D_2 (dont la longueur d'onde est à peu près $0^{\mu},6$) et que la ligne S_1S_2 soit une échelle de parties égales. Dans ce cas, on fera mouvoir A de telle sorte que, le réseau restant à l'intersection de NS et de GA, et normal à GA, la fente S_2 se mettra près de S_1 dans la position $0^{\mu},6$ sur notre échelle de parties égales dont le zéro est en S_1. Ici (je suppose que l'on emploie la lumière solaire) nous verrons un spectre brillant, rempli de raies de Fraunhofer, traversant le devant de la plaque de la fente S_2. En arrière, le second spectre, le troisième et les autres d'ordres plus

élevés sont distribués sur la circonférence du cercle dans lequel se trouve toujours S_2. Si nous n'avions d'autre but que de distinguer la chaleur dans ce rayon visible particulier, dans ce cas, nous n'aurions pas besoin de la fente S_2 ni du système prismatique, mais nous pourrions placer le bolomètre directement en S_2. Mais, puisque nous nous servons ordinairement de la fente S_2, nous supposons que nous déterminions la dispersion prismatique pour une longueur d'onde donnée : en d'autres termes, cette fente, avec le système de pièces optiques associées au prisme, forme en B une image spectrale, approximativement homogène, que l'on peut voir ou mesurer avec le bolomètre et qui donne la valeur de n pour une valeur connue de λ. Pour ne faire que mesurer la chaleur dans le rayon ou déterminer la longueur d'onde de cette chaleur, dans la partie visible, où l'on ne perçoit guère qu'un spectre thermique simple, nous n'avons aucun besoin de la fente S_2, l'indice de réfraction pour un prisme de verre pouvant être aussi facilement déterminé que pour le sel gemme. Indépendamment de cela, nous trouverions ici une chaleur relativement abondante, et nous pourrions nous servir d'un bolomètre assez étroit pour fixer la position très exactement par la chaleur seule. Néanmoins, toutes les conditions sont très différentes, si nous voulons mesurer, par exemple, une longueur d'onde correspondant à 3^{μ} ou à 4^{μ} dans le spectre invisible et dans la nouvelle région que nous sommes en train d'explorer pour la première fois. Le verre est diathermane pour ce genre de chaleur; mais, avec mon système de pièces en sel gemme et avec l'appareil délicat précédemment décrit, il n'est pas difficile de distinguer cette chaleur par le bolomètre, en se servant du prisme seul et en traçant la déviation de chaque rayon du spectre, comme on le voit sur la *fig.* 4. Toutefois, maintenant que nous désirons déterminer les longueurs d'onde, les conditions sont complètement différentes ; car,

non seulement le réseau étend énormément cette partie du spectre et réduit cette chaleur en proportion, juste là où elle est le plus faible (de sorte que la chaleur dans certaines parties de cette région est à peu près $\frac{1}{1000}$ de celle du spectre correspondant, fourni par le prisme); mais, de plus, au lieu d'avoir à nous occuper d'un spectre visible, nous avons à étudier de nombreux spectres invisibles, débordant les uns sur les autres.

Ici donc, la fente S_2 a à remplir une fonction additionnelle, qui est de distinguer ces spectres invisibles, les uns des autres, avec l'aide du prisme. Ainsi, dans la position que représente le dessin dont il s'agit, position qui correspond à une longueur d'onde de $3^{\mu},5341$, c'est-à-dire de $35^{\mu},341$ de l'échelle d'Angström, la fente nous apparaîtrait recouverte d'un spectre brillant, formé de plusieurs spectres des ordres supérieurs, tandis que l'énergie de la longueur d'onde que nous cherchons est, nous le savons, complètement invisible. Si nous plaçons une balle de sodium dans notre arc électrique, nous verrons les deux raies du sodium sur la plaque de la fente; D_2 tombera exactement sur la fente, si elle est bien ajustée; mais cette raie du sodium évidemment n'appartient pas à la longueur d'onde que nous cherchons.

Il y a, en effet, un nombre théoriquement infini de spectres passant par la même fente et superposés les uns aux autres par une inévitable propriété du réseau; de ces spectres, il y en a, dans ce cas, vingt environ qui sont reconnaissables par la Photographie, par l'œil ou par le bolomètre. A ne considérer que ceux dont la longueur d'onde est un multiple pair de celle de la raie D_2 (1) du sodium, nous avons six spectres, comme il suit :

(1) J'ai adopté jusqu'ici la notation d'Angström, en appelant P_1 la raie du sodium la plus réfrangible. Néanmoins, dans la suite de ce Mémoire, je vais me conformer à l'usage le plus général maintenant et j'appellerai D_2 cette raie, dont la longueur d'onde, dans l'échelle d'Angström,

a. Sixième spectre (visible)........ ..		D_2	$\lambda = 0^{\mu},5890$
b. Cinquième spectre (visible)..........		$\frac{6}{5} D_2$	0,7068
c. Quatrième »	(invisible)........	$\frac{6}{4} D_2$	0,8835
d. Troisième »	»	$\frac{6}{3} D_2$	1,1780
e. Deuxième »	»	$\frac{6}{2} D_2$	1,7670
f. Premier »	»	$6 D_2$	3,5341

C'est dans ce spectre invisible sous-jacent, enfoui pour ainsi dire au-dessous de cinq autres, dont quatre sont eux-mêmes également invisibles, que se trouve la longueur d'onde cherchée; la fente S_2 est donc traversée simultanément par six qualités de chaleur au moins (à n'en pas considérer d'autres) de six réfrangibilités distinctes et dont les longueurs d'onde sont égales ou supérieures à la longueur d'onde de D_2. Elles traversent le prisme. En regardant au moyen d'un télescope occupant la position du tube du bolomètre et en dirigeant convenablement le bras du spectroscope, nous verrons en *a* la lumière provenant de la sixième. Sa longueur d'onde sera de $0^{\mu},5890$, ce qui correspond à une déviation mesurée de $41° 5' 40''$ (dans le cas du prisme de sel de roche, dont l'angle est de $60° 0' 0''$ et la température de $+ 20°$ C.). Maintenant, si nous remplaçons le télescope par le bolomètre, le fil du bolomètre sentira ce même rayon que l'œil vient de reconnaître à sa lumière; et, si le galvanomètre est en état de sensibilité, l'image sera projetée par la chaleur en dehors de l'échelle, tandis qu'un peu en deçà ou au delà il n'y aura aucune indication. La tige et la fente S_2 restant dans la même position, supposons maintenant que le bras du bolomètre soit amené en *b*, dans la direction de B. Il n'y aura pas de déviation galvanométrique sensible jusqu'à ce qu'il atteigne, dans le rouge, la position *b* correspondant à une longueur d'onde de $0^{\mu},7068$ et, dans le prisme à un angle

---

est 5889. Les corrections par rapport à l'échelle d'Angström sont dues aux recherches de MM. Peirce et Rowland.

de 40°33′ à peu près; car il n'y a de chaleur sensible que dans les images successives de la fente S_2 formées par le prisme P dans la ligne PB. Poussant plus loin vers B, nous arrivons à la chaleur en *c*, puis à la chaleur en *d*, qui est inférieure à $\frac{1}{100}$ de celle dans l'image prismatique directe quand on n'emploie pas de réseau.

Telle était l'extrême limite de mon pouvoir de mensuration en 1883 : au delà de ce point, les radiations du réseau étaient absolument insensibles; quant à la radiation précisément au point *d*, elle était excessivement faible, même dans le spectre solaire où la chaleur, en tant qu'on en trouve, est généralement beaucoup plus grande que dans le spectre de l'arc. En conséquence, j'ai fait observer ailleurs que l'on pouvait effectuer ces mensurations en se servant d'un grand arc électrique, aussi bien qu'en se servant du Soleil; mais, en réalité, à cause des difficultés d'amener l'arc, qui doit être excessivement chaud, près de la fente S_1 et pour d'autres raisons également, la lumière solaire serait préférable dans tous les cas où l'on pourrait l'employer. Mon observation du 7 juin 1882 a donné la valeur de l'indice de réfraction correspondant à $\lambda = 2^{\mu},356$: c'était l'indice le plus faible que me permît de trouver mon appareil d'alors. Une pratique et une étude incessantes, aboutissant à des perfectionnements que j'ai déjà rapportés, m'ont permis finalement de mesurer jusqu'à une longueur d'onde de $9\lambda D$, correspondant à une position bien au-dessous de *f*. Je puis ajouter que, pour opérer ces mensurations, il est parfois utile d'employer un bolomètre assez large pour recouvrir les images dans les autres spectres adjacents, d'ordre supérieur, ce que l'on peut faire ordinairement sans les confondre, attendu qu'elles sont très faibles, si on les compare à celles du premier spectre dans lequel nous opérons nos recherches.

Cependant je me sers habituellement d'un bolomètre qui n'a pas plus de 1^{mm} d'ouverture, et celui-ci exige une

délicatesse extrême dans les appareils à mesurer la chaleur, puisque la chaleur ici est approximativement $\frac{1}{10000}$ de celle qui se trouve dans la région comprise entre les raies du sodium dans le spectre direct d'un prisme de sel de roche. C'est là à peu près la limite de ce que je puis mesurer actuellement avec le réseau, même en ayant recours à toutes les dispositions possibles pour augmenter la chaleur extrêmement faible dans cette partie du spectre.

J'ai commencé par me servir d'un arc électrique, à charbons de 12^{mm} de diamètre, placés dans la position indiquée. L'arc était alimenté par une machine de 3^{chx}; mais, même dans ce cas, le cratère ne recouvrait pas à peu près la fente, qui est très courte, car elle a 8^{mm} de long. Pour ces dernières mensurations, les plus difficiles, j'ai été obligé de recourir à l'emploi d'une machine de 12^{chx}, dont les charbons avaient 25^{mm} de diamètre. En se servant de cet énorme courant, il n'est pas facile de maintenir en place la partie la plus chaude. J'ai essayé divers moyens pour la conserver directement en face de la fente : par exemple, j'ai évidé les charbons longitudinalement, de manière à en former des cylindres creux, et j'ai rempli le creux avec un charbon très pur qu'on a préparé de façon à lui donner la solidité voulue. D'ordinaire cependant, il suffira de former le cratère central au moyen d'un foret. J'ai obtenu ainsi un cratère persistant, dont la lumière, dans la position que représente la gravure, remplissait une fente haute de 8^{mm} verticalement. C'est probablement la chaleur artificielle la plus intense qu'on ait jamais analysée.

RÉSEAUX.

J'ai trois réseaux concaves de très grandes dimensions. Je dois ces magnifiques instruments, non seulement à l'habileté, mais à l'obligeance spéciale du professeur Rowland qui a eu la bonté de les exécuter pour moi, en leur donnant le très court foyer et le réglage ouvert, nécessaires pour mon travail particulier.

Désignons-les par les noms de réseaux n° 1, n° 2 et n° 3. J'ai déjà donné, dans un précédent Mémoire, les dimensions du réseau n° 1, mais je les répète ici, avec quelques autres données, pour la convenance du lecteur. La limite de précision imposée par l'emploi du bolomètre rend superflu d'introduire une correction quelconque de température ou de donner les chiffres avec plus d'exactitude que je ne le fais ici.

	Réseaux.		
Noms.	1.	2.	3.
Rayon de courbure..........	1626^{mm},	1753^{mm}.	1627^{mm},
Nombre de raies par millimètre.	142,1	142,1	113,7
Hauteur de la portion réglée..	102^{mm},	80^{mm},	75^{mm},
Largeur.....................	146^{mm},	132^{mm},	133^{mm}.
Distance correspondant à 1000 unités de l'échelle d'Angström sur la ligne de longueurs d'onde $S_1 S_2$.	$231^{mm},0$	$249^{mm},1$	$185^{mm},0$

La portion réglée de chacun de ces instruments véritablement superbes occupe de 100^{cmq} à 150^{cmq}. Je n'ai pas besoin d'insister sur leur définition détaillée. Des instruments pareils, en nombre suffisant pour rendre ma recommandation superflue, se trouvent maintenant entre les mains des physiciens.

J'ai déjà décrit l'action du réseau. Ce qui est essentiel pour mon but, c'est de pouvoir, dans les conditions indiquées, être absolument certain, en théorie, de la longueur d'onde du rayon *invisible* examiné, en la choisissant telle qu'elle soit un multiple de la longueur d'onde de quelque raie *visible* dans le spectre superposé qui coïncide avec la fente S_2.

Ainsi, dans le cas de mon dessin, j'ai supposé que l'on prenait la raie du sodium, puisque cette raie est remarquable dans le spectre du Soleil et se reproduit facilement dans le spectre de l'arc. La longueur d'onde cherchée est toujours *a* fois la longueur d'onde de D_2 (*a* étant un nombre aliquote). Dans la pratique, pour plus de certitude, c'est

toujours sur la fente S_2 que se forme l'image de quelque raie du spectre visible, bien que, comme je l'ai déjà expliqué, il suffise que cette image se trouve sur la ligne $S_1 S_2$, cette position étant, par elle-même, si l'appareil est bien ajusté, une garantie que le rayon exact et ses multiples soient les seuls soumis à l'examen.

LENTILLES ET PRISMES.

Les lentilles de sel gemme, L_1, L_2, sont de différentes longueurs focales pour différents usages. Pour la chaleur extrêmement faible que j'étudie, je me sers de lentilles de sel très claires et d'une forme parfaite. Ces lentilles ont 75^{mm} d'ouverture et 350^{mm} de foyer; ce faible rapport entre l'ouverture et le foyer des lentilles est nécessaire pour économiser la chaleur autant que possible. Quant au prisme employé avec ces lentilles, on commence par le mettre à la déviation minima sur quelque raie visible, puis on l'y maintient automatiquement pour le rayon invisible examiné.

Je dois ces spécimens de sel de roche à l'obligeance particulière du professeur Hastings, de Yale College, et leur surface extrêmement exacte à M. Brasher, d'Allegheny. C'est lui qui a préparé les surfaces sur lesquelles sont tracés les réseaux de Rowland. Une grande somme de travail a été dépensée, ne fût-ce que sur cette partie de l'appareil.

Je me suis procuré, grâce à l'habileté de M. Brasher, qui a construit par des moyens précédemment décrits, un prisme de sel gemme dont le champ était rempli de raies de Fraunhofer et présentait distinctement la raie du nickel entre les raies D, du moins quand il était nouvellement poli, tel qu'il sortait des mains du fabricant; mais, en raison de la nature déliquescente de la matière employée, les surfaces se détériorent rapidement. Il faut, pour la précision de ces recherches, déterminer l'angle de réfraction du prisme et les indices de réfraction de quelques-unes des principales raies de son spectre visible et de son spectre

invisible; il faut, de plus, recommencer tous ces travaux quand le prisme est repoli. Pour donner une idée du travail qu'a exigé à elle seule cette partie des expériences, je dirai que, dans les quatorze derniers mois, c'est-à-dire depuis le 1er janvier 1885, le prisme n'a pas été moins de treize fois renvoyé au fabricant et entièrement retaillé, et que même nombre de fois j'en ai redéterminé les principales constantes [1].

Voici maintenant deux exemples de mensurations récentes de longueur d'onde. La première a été faite dans la lumière solaire, avec le prisme de flint que j'ai désigné sous le nom de prisme n° 2; la seconde, avec le prisme de sel gemme que je viens de mentionner.

Premier exemple de mensuration, avec le prisme de flint-glass.

(Extrait du Mémoire original.)

Station, Allegheny.
Date, 3 mars 1886.
Température de l'appareil, 1°,8 C.
État du ciel, clair au-dessus de la tête, cirrus près de l'horizon.
Ouverture de la fente (S_1), 2mm.
» (S_2), 1mm.
Lentilles de verre (non achromatique). Longueur focale, 800mm pour les rayons visibles.
Réseau, Rowland n° 1 (concave).
Prisme, H, n° 2 (verre).
Angle de réfraction, 62° 15′ 3″.
Spectre projeté à l'Est.
Galvanomètre, n° 3, aimant amortisseur à 40cm.
Temps d'une vibration simple, 21s (pendant le passage du courant).
Bolomètre n° 16 (ouverture, 1mm).
Lecture sur la fente (avant le montage du prisme), 0° 00′ 00″.
» D_2 (à travers le prisme), 52° 52′ 40″.

---

(1) Pour une description complète des constantes de ce prisme, voir *American Journal of Science*, décembre 1885.

Courant de la pile, 0,036^{amp} (1).
Lecteur au cercle, F. W. V.
» galvanomètre, S. P. L.
But : mesure de la déviation de $\lambda = 4 \times \lambda D_2$ dans le spectre du prisme de flint-glass, II, n° 2, avec la lumière solaire.
Déviation du galvanomètre, avec les bras en ligne (par l'effet combiné de tous les spectres tombant sur la fente 2), un peu plus de 300 divisions.

DÉVIATION PRISMATIQUE.	49°.	48°58′.	48°56′.	48°54′.	48°52′.	48°50′.
Déviations du galvanomètre, première série	11 2	10 13	11 12	18 15	19 13	12 15
Déviations moyennes....	6,5	11,5	11,5	16,5	16	13,5
Déviations du galvanomètre, seconde série	13 14	21 22	26 24	32 31	25 30	20 13
Déviations moyennes....	13,5	21,5	25	31,5	27,5	16,5

Maximum déduit à 48°54′.

Si l'on prend pour ordonnées les déviations du galvanomètre et pour abscisses les déviations prismatiques, une courbe passant par les points d'observation donne, dans le premier cas, un maximum à 48°54′. L'image de la fente a certaines dimensions; la bande du bolomètre, également. Cette bande éprouve la chaleur avant que le centre de la bande et de l'image ne coïncident, et c'est ce point de coïncidence des centres qui donne le maximum, tel qu'il est indiqué par les chiffres ci-dessus.

Je fais maintenant une seconde série, et, quoique les deux séries soient effectuées à un court intervalle, par une journée désignée comme claire, les valeurs des dé-

(1) On ne doit pas oublier que c'est le courant *total* de la pile. Le courant différentiel qui passe à travers le galvanomètre est d'un ordre de grandeur tout différent; dans ce cas, il ne dépasse probablement pas 0^{amp},000 000 01.

viations dans la seconde série, aux mêmes points, indiquent à peu près deux fois la chaleur trouvée dans la première. Cette variation est due au changement de diathermanéité du ciel apparemment clair, dans ce bref intervalle. C'est une des difficultés déjà signalées par l'auteur et par d'autres physiciens ([1]); elle ne peut être éliminée que par des observations répétées. La seconde série toutefois donne la même valeur que la première, et j'en conclus (autant qu'on peut le faire d'après les observations effectuées jusqu'à ce jour) que c'était là l'indice de réfraction pour la longueur d'onde en question et pour un certain prisme de flint. Si l'on veut obtenir un résultat digne de confiance, il faut répéter ces observations pendant un bon nombre de jours; dans le cas du prisme de verre, qui devient rapidement athermane juste en arrière de la limite du spectre solaire, elles sont bornées par la nature de la substance à un peu plus que la longueur d'onde en question.

Je prends pour second exemple une mensuration faite à $5 \times \lambda D_2$. En pareil cas, on ne peut guère employer le verre; il est remplacé par le prisme de sel gemme, et le Soleil est remplacé par l'arc.

Second exemple de mensuration, avec prisme de sel de roche.

(Extrait des Notes de laboratoire.)

Station, Allegheny.

Date, 15 avril 1886 (après-midi).

Boule humide à $4^h 30^m$ (intérieur de la chambre obscure chauffé artificiellement), 21°,0 C.

Boule sèche à $4^h 30^m$ (à l'intérieur de la chambre obscure chauffée artificiellement), 26°,4 C.

Ouverture de la fente S_1, 4^{mm}.

» S_2, $1^{mm},25$.

([1]) *Voir* Crova, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 418; 10 août 1885.

Prisme employé, Hastings n° 1 (sel gemme).
Foyer des lentilles, 760^{mm} pour les rayons visibles.
Réseau, Rowland n° 2.
Galvanomètre, Rowland n° 3. Aimant amortisseur à 40^{cm}.
Temps d'une vibration simple, $17^{s},5$ avec courant.
Bolomètre, n° 6 (ouverture, 1^{mm}).
Mise au point sur la fente, 0°00′00″.
» D (spectre projeté à l'Est), 41°3′.
» D (spectre projeté à l'Ouest), 319°57′40″.
Courant de la pile, $0^{amp},037$.
Lecteur au cercle, J. P.
» au galvanomètre, F. W. V.
Arc gouverné par A.

But de l'expérience : déterminer avec le grand arc la déviation qui, dans un prisme de sel de roche, correspond à une longueur d'onde de $5 \times \lambda D_2 = 2^{\mu},945$.

Spectre projeté à l'Est.

Déviation.	39°21′.		39°18′.		39°15′.		39°12′.	
1re série......	1,3 1,3	1,3	3,3 3,4	3,4	5,5 5,4	5,5	2,3 3,4	2,9
2e série......	—1,0 —0,8	—0,9	0,6 1,6	1,1	7,5 6,3	6,9	1,7 1,7	1,7

Spectre projeté à l'Ouest.

Déviation.	39°21′.		39°18′.		39°15′.		39°12′.	
3e série......	1,0 0,4	0,7	2,1 2,7	2,4	4,1 3,9	4,0	0,2 —0,1	0,1
4e série......	—0,1 0,2	0,1	2,3 2,4	2,4	3,4 3,6	3,5	—0,1 0,3	0,1

La raie du sodium dans le cinquième spectre tombe exactement sur la fente S_2 au commencement et à la fin des observations.

Des courbes, j'ai déduit les positions suivantes pour le maximum :

	° ′
Spectre Est...............	39.15,7 39.15,0
Spectre Ouest............	39.16,0 39.16,4
Moyenne........	39.15,8

Les exemples précédents indiquent suffisamment les moyens que j'ai employés pour opérer, avec le réseau, les mensurations de longueur d'onde qui suivent et qui ont été effectuées d'une façon continue, de décembre 1885 à avril 1886. En général, chacune des soixante-deux déterminations du Tableau suivant représente un jour ou plusieurs jours de travail, bien que, dans quelques cas, deux déterminations ou davantage aient été faites le même jour.

Elles ont été exécutées dans les conditions suivantes :

1° Dans le cas même des très courtes longueurs d'onde de la chaleur la plus faible, j'ai pu me servir d'un bolomètre linéaire n'ayant pas plus de 1^{mm} de largeur.

2° Je m'étais proposé de prendre un nombre à peu près égal d'observations avec le prisme placé de manière à projeter le spectre à l'Est et à l'Ouest. En opérant ainsi, j'ai trouvé que la flexion du bras produite par le poids du fil du bolomètre amenait une petite erreur régulière s'élevant, tout au plus, à moins de 1′ d'arc; j'ai donc appliqué une correction pour cette erreur. A part cela, les observations sont données, telles qu'elles ont été faites primitivement, et, comme l'*erreur probable* comprend toute les différences plus ou moins régulières, causées par l'emploi de réseaux différents et par la différence des positions de l'appareil, on peut considérer que dans ce cas elle représente à peu près la quantité d'erreur à laquelle on peut effectivement s'attendre.

Je ne crois pas que l'on ait *jamais déterminé* comment varie le pouvoir réfringent d'un prisme de sel gemme quand la température varie. Une comparaison sommaire des déviations des raies de Fraunhofer, déviations mesurées incidemment au cours du travail, en différentes saisons pendant lesquelles la température a varié de près de 30° C., et, d'autre part, les résultats de mensurations d'une simple journée à des températures diffèrent de 17° C. ont concouru à indiquer que la déviation, dans toute

la longueur du spectre visible, diminuait d'environ 11″ quand la température s'élevait de 1° C.

Je ne doute pas qu'il ne faille aussi une correction de température pour le spectre invisible, mais je ne suis pas encore parvenu à en déterminer aucune d'une façon satisfaisante; je pense donc que ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de laisser toutes les observations telles quelles, sans correction pour la température, et de les présenter, dès maintenant, sous cette réserve, avec l'intention d'y revenir ensuite.

Dans le Tableau suivant, je reproduis, pour ne rien omettre, les résultats de certaines mensurations optiques effectuées, le 14 septembre 1885, par M. J.-E. Kœler, avec le prisme de sel gemme, dont l'angle de réfringence était, à cette date, de 59°57′54″, mensurations que j'ai ramenées à un prisme de 60°, d'après la formule donnée dans l'*American Journal of Science,* de décembre 1885. Les longueurs d'onde sont celles dues aux corrections que Peirce et Rowland ont faites à l'échelle d'Angström, et que ces savants ont eu l'obligeance de me communiquer avant de les avoir publiées.

Dans la partie suivante du Tableau, on trouvera les résultats de mensurations effectuées avec le bolomètre dans le spectre invisible. La première colonne donne la source de chaleur; la deuxième, la longueur d'onde choisie pour la mensuration; la troisième, le réseau employé; la quatrième, l'angle de réfraction du prisme, le jour de l'observation; la cinquième, la température de l'appareil; la sixième, la déviation observée; la septième, la déviation moyenne, corrigée pour l'erreur due à la flexion, et ramenée à un angle de réfringence égal à 60°; la huitième, l'indice de réfraction pour le sel gemme, d'après ce qui précède.

SOURCE de chaleur.	LONGUEUR D'ONDE.	RÉSEAU.	ANGLE de réfringence.	TEMPÉRATURE.	DÉVIATION observée.	DÉVIATION moyenne, ramenée à 60°.	INDICE de réfraction.
	μ		° ′ ″	°	° ′ ″	° ′ ″	
	0,39687	....	59.57.54	24	43.14.44	43.17.15	1,56833
	0,48614	....	....	....	41.51.47	41.54. 9	1,55323
	0,51838	....	....	....	41.32.52	41.35.13	1,54975
Soleil......	0,58901	....	....	....	40. 2.41	41. 5. 0	1,54418
	0,58961	....	....	....	41. 2.29	41. 4.48	1,54414
	0,65630	....	....	....	40.42.56	40.45.13	1,54051
	0,75940	....	....	....	40.22.25	40.24.41	1,53670
	$2 \times \lambda D_2 = 1,1780$	N° 1.	59.57.20	24	39.46. 0	....	
Arc........	....	....	....	....	46.40	....	
	....	....	59.58.50	26	48.20	39.49.18 ± 12	1,5301 ± 0,0001
	$3 \times \lambda D_2 = 1,7670$	N° 1.	59.57.20	24	39.31. 0	....	
Arc	....	....	....	....	32. 0	....	
	....	....	59.58.50	26	32.30	39.34. 6 ± 12	1,5272 ± 0,0001
	$4 \times \lambda D_2 = 2,3560$	N° 1.	59.58.50	26	39.24. 0	....	
Arc.	....	....	....	....	22.40	....	
	....	....	59.59.34	—1,1	22.24	....	
Soleil	....	....	....	0,6	24. 6	....	
	....	....	....	0,6	25. 6	39.24.18 ± 18	1,5254 ± 0,0001
	$5 \times \lambda D_2 = 2,9451$	N° 1.	59.58.20	19	39.14.42	....	
	....	....	....	...	15. 6	....	
	....	....	59.57.45	21,8	16.48	....	
	....	....	....	....	16.30	....	
	....	....	....	....	15.18	....	
	....	....	....	....	17.42	....	
	....	....	....	....	17.24	....	
	....	....	....	....	15.36	....	
Arc........	....	....	....	....	16. 0	....	
	....	....	....	23,8	16.18	....	

	[illegible]	[illegible]	....	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	....	....	....	....	15.48	....	
	....	....	....	....	15.12	....	
	....	....	....	....	15.36	39.18.12 ± 2,4	1,5243 ± 0,0000
	$6 \times \lambda D_2 = 3,5341$	N° 1.	59.58.20	14	39. 4. 0	....	
	....	....	59.57.45	16	6.48	....	
	....	....	....	....	6.24	....	
Arc........	....	....	....	15	8.54	....	
	....	....	....	....	10. 0	....	
	....	....	....	....	9.30	....	
	....	....	....	....	8.30	39. 9.54 ± 30	1,5227 ± 0,0002
	$7 \times \lambda D_2 = 4,1231$	N° 1.	59.57.45	15	39. 2.18	....	
	....	....	....	....	1.48	....	
	....	....	....	....	0.30	....	
	....	....	....	....	2. 0	....	
Arc........	....	....	....	23,8	1.36	....	
	....	....	....	....	0.48	....	
	....	....	....	....	1.42	....	
	....	....	....	....	0.42	39. 3.42 ± 12	1,5215 ± 0,0001
	$8 \times \lambda D_2 = 4,7121$	N° 1.	59.57.45	15	38.51.18	....	
	....	....	....	....	50.48	....	
	....	....	....	....	52.12	....	
Arc........	....	....	....	....	54.42	....	
	....	....	....	....	54.42	....	
	....	....	....	....	54.12	....	
	....	....	....	....	57.36	....	
	....	....	....	....	55.18	38.56.06 ± 30	1,52[illegible]1 ± 0.0002
	$9 \times \lambda D_2 = 5,3011$	N° 1.	59.57.45	15,4	38.45.12	....	
	....	....	....	....	45.42	....	
Arc........	....	....	....	....	47.12	....	
	....	....	....	....	48.48	....	
	....	....	....	....	47.18	38.48. 6 ± 30	1,5286 ± 0,0002

J'ai résumé, dans le petit Tableau suivant, les résultats de tout ce travail. Ma méthode opératoire a donné l'indice en fonction de la longueur d'onde; mais, comme ordinairement l'indice est la quantité connue et la longueur d'onde la quantité inconnue, je donne ici l'erreur probable moyenne, telle qu'elle est finalement corrigée :

Indices de réfraction donnés du prisme de sel de roche.	Longueurs d'onde d'après l'observation directe : (*a*) par l'œil, (*b*) par le bolomètre.
1,5442.......	$\lambda D^2 = 0^{\mu},5890 \pm 0,000$ (*a*)
1,5301.......	$2 \times \lambda D^2 = 1,1780 \pm 0,002$ (*b*)
1,5272.......	$3 \times \lambda D^2 = 1,7670 \pm 0,005$ »
1,5254.......	$4 \times \lambda D^2 = 2,3560 \pm 0,009$ »
1,5243.......	$5 \times \lambda D^2 = 2,9451 \pm 0,013$ »
1,5227.......	$6 \times \lambda D^2 = 3,5341 \pm 0,019$ »
1,5215.......	$7 \times \lambda D^2 = 4,1231 \pm 0,029$ »
1,5201.......	$8 \times \lambda D^2 = 4,7121 \pm 0,043$ »
1,5186.......	$9 \times \lambda D^2 = 5,30\,n \pm 0,065$ »

Dans la *fig*. 6, j'ai construit graphiquement les relations entre n et λ pour le prisme de sel de roche jusqu'à la longueur d'onde ci-dessus $5^{\mu},3011$ ou $0,0053^{mm}$. Les ordonnées sont proportionnelles aux indices de réfraction donnés sur l'axe des Y; les abscisses sont proportionnelles aux longueurs d'onde sur l'axe des X. Les deux lignes verticales ponctuées guident l'œil vers le bas, jusqu'à la partie correspondante du spectre qui est visible; c'est entre ces lignes que se trouvent les points du spectre visible sur lesquels j'ai fait les observations. Les courbes ponctuées représentent les résultats de l'extrapolation par diverses formules.

Les points effectivement fixés par l'observation correspondent à certains multiples de la longueur d'onde D_2 ($0^{mm},0005890$); un petit cercle dont le diamètre égale

une unité de l'ordre des *troisièmes* décimales de l'échelle des ordonnées (indices) donne la position établie par l'observation, tandis que la distance au centre, à laquelle la courbe coupe le petit cercle, fournit une représentation graphique de la différence entre cette courbe et l'observation. Mes travaux de l'année dernière m'ont donc permis de mesurer absolument et directement l'indice de réfraction des rayons dont la longueur d'onde est plus grande que $0^{mm},005$, ou plus exactement des rayons qui atteignent 53011 de l'échelle d'Angström, et de le faire avec une erreur qui, probablement, dans la plupart des cas, se borne à la quatrième décimale de l'indice.

Comme on le verra plus clairement par la *fig.* 6, la relation entre n et λ a changé par rapport à la relation complexe que l'on observe dans le spectre visible; n devient donc presque une simple fonction linéaire de λ et les résultats de l'extrapolation méritent plus de confiance que quand ils sont obtenus à l'aide de points dans le spectre, visibles seuls.

Il me semble qu'aucune des formules de dispersion connues [1] ne donne, par l'extrapolation, des résultats entièrement corrects, mais que la formule de Briot et celle de Wüllner sont au nombre des meilleures. C'est au moyen de ces formules que j'ai calculé, d'après les déviations observées dans le spectre visible, les longueurs d'onde correspondant aux indices de réfraction. Je ne donne pas la courbe qui résulterait de la formule de Cauchy; car, à moins que l'on ne prenne plus de trois termes d'après des observations dans la partie visible du spectre, ses résultats n'ont pas grande valeur ici; cette formule déclare qu'il est impossible de distinguer aucune des radiations que nous connaissons actuellement. On a également vu, dans un

(1) Celle qui a été proposée par Ketteler est venue à la connaissance de l'auteur trop tard pour être essayée ici.

Mémoire précédent, que la formule de Redtenbacher ne mérite guère d'être prise en considération. Les valeurs construites graphiquement ont été obtenues par l'application de la formule de Briot

$$\frac{1}{n^2} = a + b\frac{n^2}{\lambda^2} + c\frac{n^4}{\lambda^4} + k\frac{\lambda^2}{n^2}$$

aux quatre points

$$\begin{aligned} &A \ (\lambda = 0^{\mu},7601, \quad n = 1,53670),\\ &D_2 \ (\lambda = 0,5889, \quad n = 1,54418),\\ &b_1 \ (\lambda = 0,5183, \quad n = 1,54975),\\ &H_1 \ (\lambda = 0,3968, \quad n = 1,56833); \end{aligned}$$

et de la formule de Wüllner

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + \Omega\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

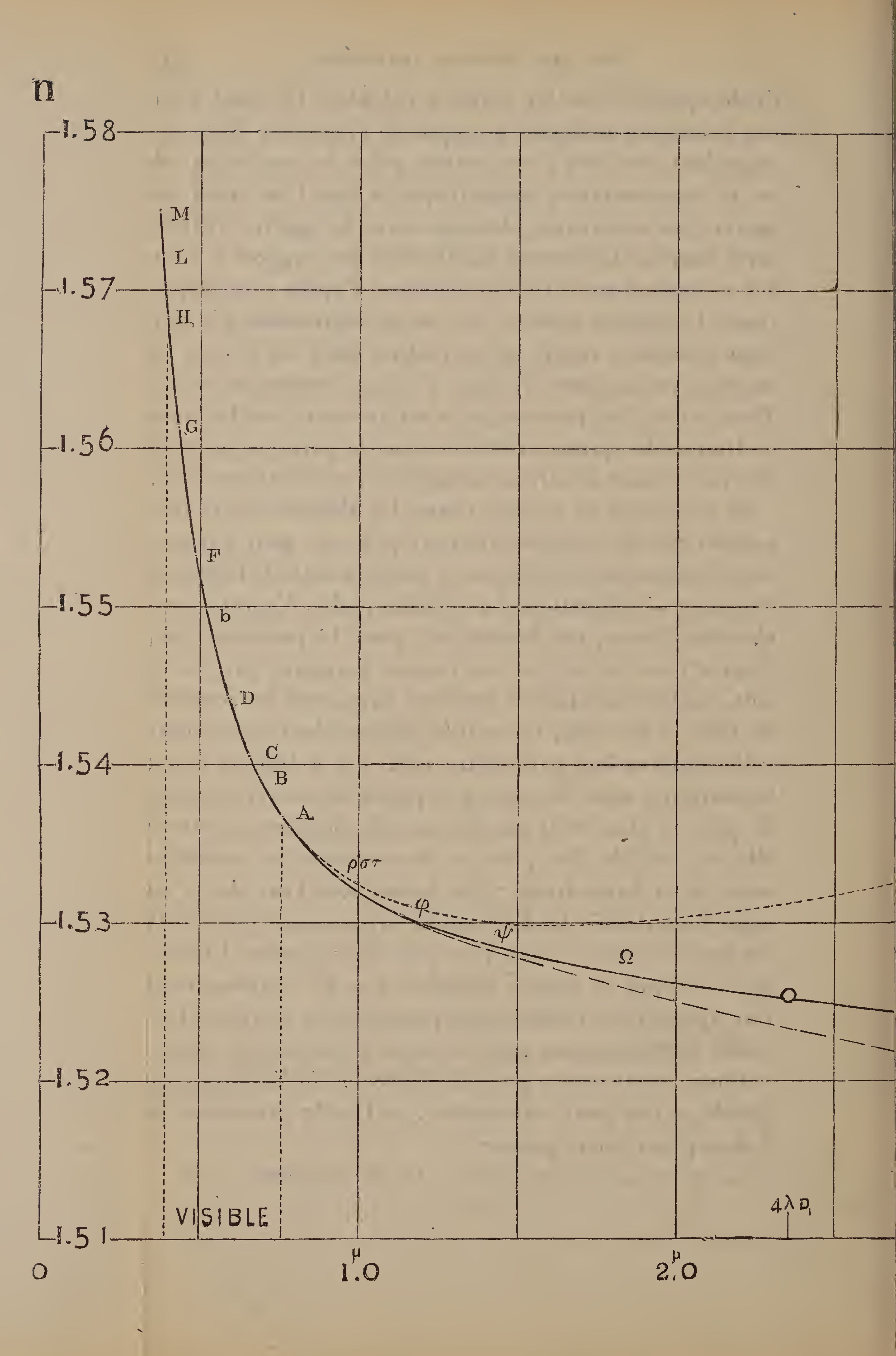
aux trois points

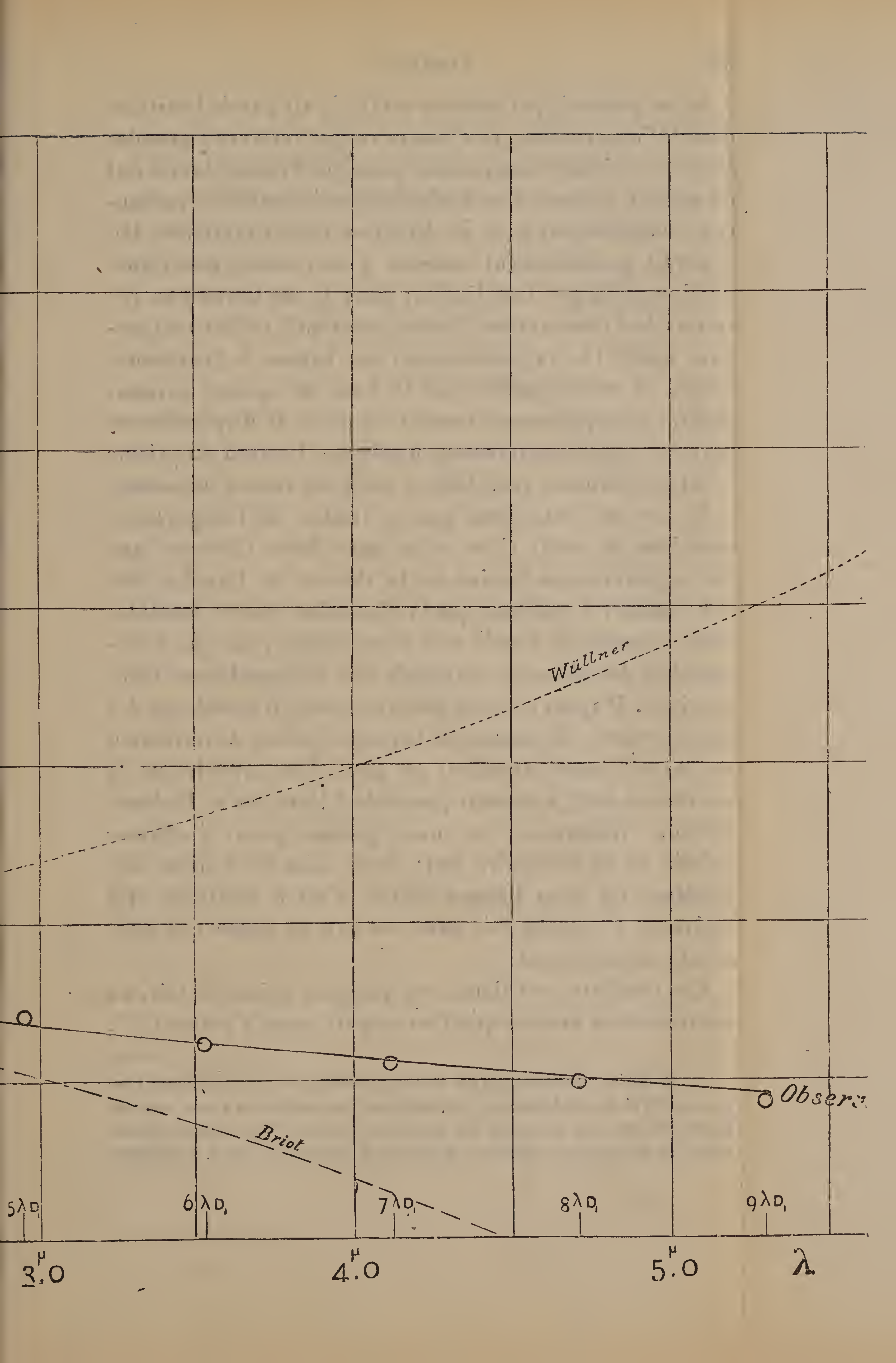
$$\begin{aligned} &A \ (\lambda = 0^{\mu},7601, \quad n = 1,53670),\\ &b_1 \ (\lambda = 0,5183, \quad n = 1,54975),\\ &H_1 \ (\lambda = 0,3968, \quad n = 1,56833). \end{aligned}$$

Toutes ces valeurs se trouvent dans le spectre visible, et c'est d'après elles qu'ont été déterminées les constantes a, b, c, k, P, ... Au moyen de ces valeurs, je recherche ensuite par la formule quelles sont les longueurs d'onde correspondant à certains indices donnés; je reporte enfin dans l'infra-rouge les longueurs que j'ai ainsi trouvées. Il n'est que juste de faire observer cependant que le grand écart constaté ici entre l'observation et le tracé est loin de devoir être complètement attribué à une erreur de la formule, car de petites erreurs de mensuration comme il y en a toujours, même dans les observations du spectre visible, s'exagèrent immensément quand on étend la courbe par extrapolation. La formule de Wüllner, par exemple, donnerait une ligne coïncidant parfaitement avec ma courbe, dans l'infra-rouge, si l'on prenait dans cette par-

tie du spectre tous les points à calculer. On peut faire une remarque analogue, à propos de l'équation de Briot; cependant, au delà d'un certain point, la courbe qui en est la représentation géométrique et que l'on trace au moyen des constantes obtenues dans le spectre visible, cette courbe, de concave qu'elle était par rapport à l'axe des x, devient convexe, de sorte que, d'après cette apparence, la relation entre n et λ serait représentée par une ligne sinueuse, tandis qu'en réalité, dans les limites de ces observations, cette relation n'est pas représentée ainsi. Tout ce que l'on peut exiger, c'est que cette courbe, dans les limites du spectre visible et dans la partie supérieure de l'infra-rouge solaire, coïncide avec les points observés.

Je conclus de ce travail: toutes les théories de la dispersion que je connais prouvent qu'on ne peut pas prévoir d'une manière suffisante la relation entre la longueur d'onde et la réfraction. La relation réelle, d'après la recherche directe, est donnée ici, pour la première fois, d'après les observations de l'année dernière, qui, on le voit, confirment ainsi et étendent largement les résultats de 1882 et de 1884. Le trait le plus saillant de ces nouvelles observations paraît être celui qui a déjà été noté : la courbure, aussi loin que l'on puisse la suivre, diminue de plus en plus, et la courbe, dans les derniers points où elle soit visible, fait plus que de se rapprocher sensiblement de la ligne droite : elle forme avec l'axe des x un angle bien défini. Ce fait signifie évidemment qu'au delà du dernier point n est à peu près une fonction linéaire de λ, ou que la simple équation $n = a\lambda$ représenterait fort approximativement cette portion de la courbe. Il signifie également que, aussi loin que s'étendent ces observations, *on ne trouve guère de limite à l'indice du rayon que le prisme peut transmettre*, sauf celle provenant de l'absorption par ce prisme.


n
1.58
1.57
1.56
1.55
1.54
1.53
1.52
1.51
M
L
H
G
F
b
D
C
B
A
ρστ
φ
ψ
Ω
VISIBLE
4λD
O
1.0
2.0
μ
μ


Wüllner
Briot
Obser
5λD
6λD
7λD
8λD
9λD
3.0
4.0
5.0
λ

Je ne prétends pas avancer qu'il n'y ait pas de limite au delà de l'observation, ni discuter ce qui arriverait avec des longueurs d'onde assez grandes pour que l'indice devînt nul ou négatif, comme il le deviendrait si la courbe se prolongeait indéfiniment et si sa direction restait inaltérée. On pourrait probablement attacher à ces courbes une signification physique intelligible; mais je me borne aux résultats de l'observation directe, ainsi qu'à ce fait maintenant établi : le rapprochement des rayons à l'extrémité rouge, si remarquable dans le haut du spectre prismatique, a presque complètement cessé, et la dispersion est devenue approximativement uniforme, l'action du prisme ici étant devenue semblable à celle du réseau lui-même.

Je ne me hasarderai pas à traiter de l'importance théorique de ceci, si ce n'est pour faire observer que l'interprétation ordinaire de la théorie de Cauchy doit nous amener à conclure que la dispersion cessera sensiblement au point où l'onde sera assez longue pour que la dimension des éléments matériels soit négligeable en comparaison. D'après d'autres théories aussi, il semble qu'il y ait une valeur au-dessous de laquelle l'indice de réfraction ne devrait jamais tomber; on peut donc prévoir que la courbe tendrait à devenir parallèle à l'axe des x. L'observation, évidemment, ne nous permet point d'affirmer qu'elle ne le deviendra pas; mais, dans les limites très étendues où nous l'avons suivie, c'est le contraire qui arrive, et la courbe fait avec cet axe un angle qui augmente constamment.

Ces résultats sont donc, sur quelques points de fait, en contradiction avec ce que l'on croyait jusqu'à présent [1].

---

(1) Je désire vivement qu'ils soient vérifiés par les physiciens; c'est pourquoi j'ai donné beaucoup de détails sur mes méthodes et sur mes appareils. Je me suis adressé à des artistes habiles (M. Von Grunow, mécanicien de la *Military Academy*, West Point, New-York; M. J. A. Brasher,

Que l'on veuille bien me permettre de revenir sur une conséquence, déjà indiquée plus haut, de ce fait que la courbe se rapproche d'une ligne droite : c'est que, à moins qu'il ne survienne quelque changement immédiat dans son caractère, changement que nous n'avons pas le droit de prévoir, l'extrapolation, bien au delà du point jusque auquel j'ai fait les mesures, sera comparativement facile et sûre. Je connais le danger de toute extrapolation, mais il est un fait sur lequel je dois insister : les anciennes extrapolations, celles dont l'expérience a, comme nous l'avons vu, démontré la fausseté s'appuyaient sur une région extrêmement limitée de la courbe, la portion concernant la région visible du spectre, et dans laquelle la relation entre n et λ est complètement différente; tandis que celles sur lesquelles j'insiste un peu ici reposent sur des matériaux à induction bien plus nombreux (huit fois environ ceux qui sont compris dans le spectre visible) et dont, par conséquent, on peut se servir dans des conditions bien plus favorables.

La courbe présentant encore une légère convexité vers l'axe des abscisses, une tangente en un point quelconque rencontrera cet axe bien avant de rencontrer la courbe elle-même, à moins que le caractère de cette courbe ne change d'une façon qu'on n'a pas le droit de prévoir. Par conséquent, si l'on demande maintenant quelle est la longueur d'onde qui correspond à un point quelconque de la région inexplorée jusqu'à présent, par exemple, le maximum du spectre de l'eau bouillante, dont l'indice [1], pour le prisme de sel de roche, de 60°,

---

Allegheny, Pensylvanie), qui ont réussi à construire ces appareils et qui sont à même d'en fournir aux physiciens, soit la totalité, soit les diverses pièces.

(1) Déterminé, comme je l'ai décrit, au moyen de l'appareil représenté *Pl. II*.

est 1,5145 [1], ou le maximum du spectre de la glace fondante, dont l'indice est 1,5048 (voir la *fig.* 4), nous pourrons répondre ceci : d'abord, cette longueur d'onde inconnue est en tout cas plus grande que $5^{\mu},3$, puisque j'ai poursuivi mes recherches jusqu'à ce point, par des mensurations directes; en second lieu, comme la tangente à notre courbe, même au point 5^{μ}, rencontre au-dessus de 7^{μ} la ligne correspondant à l'indice de la chaleur maxima dans l'eau bouillante, et au-dessus de 10^{μ} une ligne correspondant à l'ordonnée maxima dans le spectre de la glace fondante; comme, en outre, la courbe, sans quelque changement dans son caractère essentiel, ne peut rencontrer ces lignes qu'à des longueurs d'onde plus grandes encore, il en résulte que la longueur d'onde du maximum du spectre de l'eau bouillante est probablement au moins $0^{mm},0075$ et que celle du maximum du spectre de la glace fondante est au-dessus de $0^{mm},01$. Dans un Mémoire, publié dans les *Comptes rendus* de l'Institut de France, janvier 1886, et dans des Mémoires préliminaires, je n'ai pas cru pouvoir donner les valeurs actuelles; mais j'ai donné de 5^{μ} à 6^{μ} (en les considérant explicitement comme des valeurs minima, que je croyais bien en deçà de la vérité). Ma prudence m'a fait rester en dessous de la valeur probable même alors; on peut le voir d'après les assertions que je viens d'émettre et qui sont fondées sur des observations plus récentes encore.

Plus on progresse, plus l'extrapolation devient incertaine : cela est évident. Tout ce que je puis dire, c'est que, si la courbe conserve son inclinaison actuelle par rapport à l'axe des x, les longueurs d'onde des radiations extrêmes reconnues dans le sel gemme doivent dépasser d'une façon indéfinie $0^{mm},03$.

---

(1) Voir *fig.* 4.

J'ai montré que les diverses formules complexes, fondées sur des considérations théoriques, diffèrent de l'observation ; elles ont, en outre, comme je l'ai déjà fait observer, l'inconvénient, moindre il est vrai, d'être extrêmement difficiles à appliquer à des usages pratiques, à cause des calculs numériques, démesurément fastidieux, qui deviennent nécessaires quand il faut trouver un grand nombre de points.

Ayant remarqué que la courbe d'observation, telle qu'elle m'apparaissait dans une grande construction graphique, ressemblait à une hyperbole, j'ai été conduit, il y a quelques années, à me servir empiriquement de l'équation de l'hyperbole pour les interpolations dans l'infrarouge, sans attacher à cette équation aucun sens physique. Plus l'investigation a été poussée loin dans cette partie du spectre, plus la ressemblance est devenue exacte. Ressemblance remarquable : on le verra en consultant la *fig.* 6 [1], où l'hyperbole n'apparaît pas comme une courbe distincte, parce que sa variation par rapport à la courbe d'observations ne peut être reconnue à cette échelle.

Pour obtenir cette hyperbole, voici comment j'ai procédé. Ayant cinq constantes disponibles, j'ai pris cinq points à peu près équidistants sur la faible courbe d'observation, en me rappelant que, si l'axe des y n'était pas nécessairement asymptote à la courbe ainsi décrite, il ne s'ensuivait pas nécessairement qu'il fallût imputer la différence à une faute dans l'équation choisie, puisque, en tout cas, il faut une exactitude infinie de mensuration pour satisfaire à la condition que la courbe d'observation soit rigoureusement asymptotique à cet axe.

---

[1] Je dois mentionner que quelques-unes des observations sur lesquelles sont fondés les calculs suivants ont été ajoutées depuis que ce dessin a été préparé pour le graveur.

On remarquera que mes estimations des longueurs d'onde extrêmes ne sont aucunement fondées sur l'emploi de cette hyperbole et que je ne prétends pas qu'elle ait aucune signification physique. Il y a un point historique sur lequel j'ai déjà appelé l'attention ailleurs : bien que Herschel en 1840, Draper en 1842, Fizeau et Foucault en 1846, Lamansky en 1870, et d'autres depuis eussent observé des bandes dans l'infra-rouge avant 1881, ceux qui avaient découvert ces bandes ne savaient cependant rien de précis au sujet de leur longueur. Il est très vraisemblable que la bande d'absorption (probablement tellurique, du spectre solaire, placée sur la carte d'Allegheny (*Comptes rendus*, 11 septembre 1882) à $1^{\mu},08$, avait été reconnue par plus d'un des observateurs mentionnés ci-dessus; cependant, on savait peu de chose quant à sa position réelle; car, quelques années plus tard, Draper aîné, passant en revue ces découvertes et parlant avec l'autorité d'un homme qui y a contribué lui-même, doute qu'il soit possible que l'on ait réellement observé des longueurs d'onde aussi grandes que $1^{\mu},08$, et M. H. Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 33 ; 1883) indique $1^{\mu},5$ comme la longueur d'onde de la plus grande bande qui lui soit connue. Ces remarques ne seront pas superflues, comme introduction au Tableau suivant qui résume les progrès réalisés, au delà du point qui vient d'être indiqué.

Longueurs extrêmes des radiations éthérées, visibles et invisibles, et des ondes sonores.

QUALITÉ des radiations et moyen de les reconnaître.	LONGUEUR d'onde en unités de 1 millimètre.	DESCRIPTION.
Radiations ultra-violettes invisibles. (Photographie.)	0,000185	Rayons extrêmes de l'aluminium dans l'étincelle d'induction, selon Cornu. Enregistrés par la Photographie.
	0,000295	Extrême limite du spectre solaire, au niveau de la mer, pendant les journées les plus favorables, d'après Cornu. Enregistrée par la photographie.
Radiations visibles. (OEil.)	0,00036	Limite de la lumière lavande, visible pour des yeux normaux.
	0,00081	Extrême limite de la lumière rouge foncé.
Commencement de l'ultra-rouge. (Phosphorescence.)	0,0010	Limite extrême possible des longueurs d'onde dans l'infra-rouge, telle qu'elle était supposée en 1881, d'après J.-W. Draper.
Photographie Abney, Phosphorescence Becquerel.	0,0015	Longueurs d'onde assignées par H. Becquerel à la bande d'absorption la plus basse qu'il connût en 1883.
Bolomètre......	0,0027	Limite sensible des rayons solaires infra-rouges qui pénètrent dans l'atmosphère terrestre. Déterminée par le réseau et par le bolomètre, à Allegheny, en 1882.
Radiations infra-rouges, invisibles, provenant des sources terrestres. (Bolomètre.)	0,0053	Limite de mensuration absolue des longueurs d'onde correspondant à un indice de réfraction donné, dans le cas d'un prisme de sel de roche. Déterminée par le réseau de Rowland et par le bolomètre. Allegheny, 1886.
	0,0075	Position approximative de l'ordonnée maxima dans le spectre thermique d'une surface recouverte de noir de fumée et à la température de l'eau bouillante (100°). Allegheny, 1886.
	0,011	Position approximative de l'ordonnée maxima dans le spectre *thermique* d'une surface recouverte de noir de fumée et à la température de la glace fondante (0°). Allegheny, 1886.
	0,030	Estimation approximative de la valeur minima qui puisse être assignée à l'onde la plus longue reconnaissable par le bolomètre dans une chaleur quelconque, provenant d'un prisme de sel gemme.

Longueurs extrêmes des radiations éthérées, visibles et invisibles, et des ondes sonores. (Suite.)

QUALITÉ des radiations et moyen de les reconnaitre,	LONGUEUR d'onde en unités de 1 millimètre	DESCRIPTION.
Vibrations sonores. (Oreille.)	14,0	Longueur de l'onde sonore la plus courte correspondant à la note musicale la plus élevée qui soit perceptible par l'oreille humaine. [Approximativement 48 000 vibrations par seconde (Savart).]

Pour me résumer, on a appris avec certitude, par les mesures récentes que j'ai effectuées, l'existence de longueurs d'onde plus grandes que $0^{mm},005$, et j'ai lieu d'estimer que j'ai reconnu des radiations dont la longueur d'onde dépasse $0^{mm},03$; ainsi j'ai mesuré directement des longueurs d'onde égales à près de 8 fois celles connues de Newton, et j'ai des indications probables de longueurs d'onde beaucoup plus grandes. L'abîme entre la plus courte vibration sonore et la plus longue vibration de l'éther, que l'on connaisse, est donc maintenant comblé dans une certaine mesure.

En terminant ce Mémoire, je dois ajouter que les dépenses spéciales, très considérables, qu'a exigées un pareil travail, ont été couvertes par la générosité d'un citoyen de Pittsburg qui, dans ce cas, comme dans d'autres occasions, a été heureux de servir une entreprise utile, et qui refuse la publicité pour son nom.

Je ne saurais exprimer ici assez de reconnaissance à l'assistance que m'ont prêtée M. F.-W. Very et M. J.-E. Keeler, de cet observatoire, qui ont collaboré avec moi, pendant toute la durée de ce long travail. J'ai été aidé par le professeur Hodgkins, de Washington, et par M. James Page, de cet observatoire.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE FRANÇAISE ET SUR DIVERS CARBURES ISOMÉRIQUES. — SYNTHÈSE DE BORNÉOLS ET DE TERPILÉNOLS;

Par MM. G. BOUCHARDAT et J. LAFONT.

L'action des acides sur les essences de térébenthine et sur ses isomères, tels que l'essence de citron, les terpilènes et les camphènes, a déjà été l'objet de nombreux travaux. On a plus particulièrement étudié celle des acides minéraux, tels que l'acide chlorhydrique gazeux ou en solution dans divers solvants, l'acide sulfurique concentré ou additionné d'un peu d'eau, l'acide nitrique en présence de l'alcool ordinaire.

Les modifications éprouvées par les carbures $C^{20}H^{16}$ sous ces diverses actions sont des plus variées; tantôt on a observé la formation principale de composés d'addition résultant de la fixation des éléments de l'eau en proportions diverses suivant les conditions, tantôt on obtient la fixation des éléments de l'acide lui-même; enfin plus particulièrement, dans le cas de l'action des acides sulfuriques et phosphoriques, on a observé la production de dérivés isomériques et polymériques.

L'action des acides organiques, des acides monobasiques plus spécialement, n'a été l'objet que de recherches peu nombreuses.

Nous devons mentionner presque exclusivement les importants Mémoires publiés par M. Berthelot [1], où l'auteur s'est surtout attaché à étudier les variations effectuées dans

---

[1] Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 33.

les pouvoirs rotatoires de divers térébenthènes sous l'action combinée de ces acides et d'une haute température prolongée suffisamment.

Nous avons repris cette dernière étude en nous plaçant dans des conditions différentes; en suivant non seulement les variations du pouvoir rotatoire lorsque nous opérions sur des substances actives, mais aussi en isolant et examinant les produits qui se forment à côté du carbure primitif. Ce sont ces recherches qui font l'objet du présent Mémoire.

Nous avons spécialement étudié l'action qu'exerce l'acide acétique, soit à froid, soit à 100°, sur l'essence de térébenthine française, qui est le térébenthène que l'on peut se procurer le plus facilement sans mélange; et sur deux isomères bien définis chimiquement, le térébène ou camphène inactif $C^{20}H^{16}$ et un terpilène également inactif provenant de la distillation sèche du caoutchouc.

Ces trois carbures se comportent d'une manière totalement différente et fournissent des dérivés distincts, complétant les deux séries isomériques, série camphénique et série terpilénique, si nettement établies par M. Berthelot par ses nombreuses recherches [1].

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR LE CAMPHÈNE INACTIF (TÉRÉBÈNE). SYNTHÈSE DU CAMPHÉNOL INACTIF (BORNÉOL).

Nous avons mélangé du térébène, presque totalement inactif et obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine française, à de l'acide acétique cristallisable, un volume de carbure pour un volume et demi d'acide, de manière à obtenir une dissolution complète des deux liquides l'un dans l'autre. Le mélange a été main-

---

(1) BERTHELOT, *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 187; 1869.

tenu à 100°, pendant trente-six heures à l'abri de l'air. Nous l'avons ensuite additionné d'eau, pour séparer la majeure partie de l'acide acétique; nous l'avons agité avec une solution de carbonate de potasse, puis distillé.

Ce mélange se sépare en térébène inaltéré bouillant vers 156° et en un second produit bouillant vers 215°, sans formation appréciable d'aucune autre substance. Dans ces conditions on n'obtient du second produit guère que 5 pour 100 du poids du térébène employé. Si l'on chauffe le mélange de térébène et d'acide acétique à 150°, les produits sont identiques; la vitesse de combinaison s'est seulement accélérée.

Acétate de térébène ou éther camphénolacétique

$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$.

Ce corps a la composition d'un mono-acétate de térébène $C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$.

C'est un liquide assez mobile, ne se solidifiant pas à la température ordinaire ni même à 0°; cependant il est probable qu'il est à l'état de surfusion, M. de Mongolfier ayant obtenu, en partant du bornéol, un acétate de même composition solide à la température de 20°. Cet acétate nous paraît être identique, au pouvoir rotatoire près, avec le corps dont nous avons réalisé la synthèse. Son odeur rappelle celle de l'essence de thym, sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,977.

Poids du produit à 0°..........	3gr,2344
Poids de l'eau à 0°.............	3gr,308

Il bout à 215° sans éprouver d'altération sensible. Son action sur la lumière polarisée est nulle; sous une épaisseur de 5cm et pour la lumière jaune, la déviation observée est comprise entre + 2′ et — 4′.

Il est neutre aux réactifs colorés, insoluble dans l'eau,

soluble dans l'alcool, l'éther, le térébène; c'est un véritable éther d'un bornéol ou camphénol inactif. En effet, si on le maintient pendant une dizaine d'heures avec son poids de potasse dissoute dans l'alcool, il se transforme intégralement en acétate et en *camphénol* (bornéol) inactif, d'après l'équation suivante

$$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4) + KOHO = C^{20}H^{16}(H^2O^2) + C^4H^3KO^4.$$

7gr d'acétate, renfermant encore un peu de carbure, ont fourni ainsi du bornéol solide et 1gr,6 d'acide acétique, ce qui correspond à peu près à la quantité théorique.

Un courant lent d'acide chlorhydrique ne modifie pas l'acétate de térébène à la température ordinaire.

Camphénol inactif $C^{20}H^{16}(H^2O^2)$.

Le bornéol inactif dérivé du térébène et qu'il conviendrait d'appeler *camphénol inactif*, ainsi que l'a proposé autrefois M. Berthelot, pour distinguer ce produit du bornéol naturel et pour rappeler en même temps son origine, est solide, cristallisant en cristaux pennés; son odeur est à la fois légèrement camphrée, rappelant surtout à un très haut degré, plus que pour le bornéol naturel, l'odeur de poussière ou de moisissure signalée pour ces produits. Il bout sans altération à la température de 208° à 211° sous la pression normale. Il se sublime avec la plus grande facilité dès 100° à la manière du camphre. Débarrassé autant que possible des traces de produits liquides qui l'accompagnent, il a fondu suivant les échantillons obtenus de 185° à 190°; nous ne doutons pas que par une purification suffisante on n'atteigne pour le point de fusion les températures de 198°-199°, données pour les divers bornéols, et même la température de 208° indiquée récemment par M. Wallach.

Il est inactif sur la lumière polarisée, comme le térébène ou camphène inactif qui lui a donné naissance.

$$p = 0,610,$$
$$V = 3^{cc},2,$$
$$l = 0^{m},05,$$
$$[\alpha]_D \text{ compris entre } 0 \text{ et } -2';$$

d'où

$$[\alpha]_D \text{ compris entre } 0 \text{ et } -20'.$$

Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{18}O^2$; il a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée................	gr 0,326
Acide carbonique................	0,922
Eau............................	0,343

ce qui répond en centièmes à

		$C^{20}H^{18}O^2$.
C......................	77,1	77,9
H......................	11,6	11,6

Toutes ses propriétés, sauf l'action sur la lumière polarisée, sont donc celles du bornéol. Pour l'identifier complètement et le distinguer du camphre de composition très voisine, nous l'avons transformé en éther chlorhydrique en le maintenant à 100° pendant douze heures avec quinze fois environ son poids d'acide chlorhydrique saturé à 0°. Dans ces conditions, le camphre n'est pas modifié. Le chlorhydrate obtenu bouillant à 207° répond à la composition $C^{20}H^{16}(HCl)$; il a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée................	0,296
	Chlorure d'argent................	0,242
II.	Matière employée................	0,270
	Chlorure d'argent................	0,216

ce qui répond en centièmes à

	I.	II.	$C^{20}H^{17}Cl$.
Cl.............	20,6	19,5	20,5

Ce chlorhydrate, facilement décomposable par l'eau à 100°, paraît être identique avec le chlorhydrate de térébène ou camphène inactif, qui lui-même paraît identique avec l'éther bornéol chlorhydrique inactif. Le corps qui lui a donné naissance est donc un bornéol ou camphénol inactif.

Nous avons ainsi réalisé la synthèse de ce bornéol en fixant par l'intermédiaire de l'acide acétique les éléments de l'eau sur le camphène inactif, le plus simple et le plus inaltérable des carbures dérivés des térébenthènes. Nous devons rappeler que la synthèse du bornéol a déjà été réalisée par M. Berthelot (¹) en traitant le camphre par la potasse alcoolique, qui donne ainsi du bornéol actif et de l'acide camphique, puis par M. Baubigny, en fixant directement de l'hydrogène sur le camphre à l'aide du sodium en présence de l'alcool.

Ces faits établissent encore mieux les relations intimes qui unissent tous ces corps et montrent qu'ils appartiennent à une même série.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR UN TERPILÈNE INACTIF, LA CAOUTCHINE. SYNTHÈSE D'UN ALCOOL, LE TERPILÈNOL INACTIF.

Nous avons de même étudié l'action de l'acide acétique cristallisable sur un second carbure bien défini, également inactif sur la lumière polarisée, mais possédant des pro-

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 79.

priétés chimiques différentes. Nous nous sommes servis de la caoutchine, qui se forme abondamment dans la distillation sèche du caoutchouc et qui passe à la distillation de 175° à 178° sous la pression normale, c'est-à-dire 20° environ plus haut que le térébène ou camphène inactif. De plus ce carbure se rapproche par toutes ses propriétés du citrène actif et surtout du terpilène inactif, qui nous paraît être identique avec lui : ce sont des carbures bivalents $C^{20}H^{16}(-)(-)$, capables de fixer en particulier $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique pour former un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$, tandis que le camphène monovalent $C^{20}H^{16}(-)$ ne peut en fixer qu'un seul équivalent.

Nous avons effectué l'action de l'acide acétique, comme précédemment, à 100° sur un mélange de 1^{vol} de carbure et $1^{vol},5$ d'acide, mais en prolongeant l'action pendant soixante heures dans des matras scellés.

La plus grande partie du carbure demeure inaltérée et peut servir de nouveau à la même préparation : c'est à peine si l'on obtient 5 pour 100 d'un second produit résultant de la combinaison du carbure et de l'acide acétique et distillant dans le vide.

La vitesse de combinaison s'accroît avec la température de chauffe, mais on ne saurait dépasser 150°; à partir de ce point le carbure commence à se polymériser activement, tandis qu'à 100° la formation de produits secondaires est presque nulle.

Acétate de terpilène ou éther terpilénolacétique

$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(-)$

Le composé, séparé par la distillation dans le vide, est un liquide neutre, très légèrement ambré, d'odeur aromatique, rappelant l'odeur des essences de Labiées. Il est inactif sur la lumière polarisée, comme la caoutchine; il bout de 110° à 115°, sans subir d'altération sous la pression de

un centimètre de mercure et dans un courant gazeux très faible pour faciliter l'ébullition. Nous avons constaté que dans ces conditions on commettait des erreurs considérables dans la détermination des points d'ébullition et s'élevant pour les températures de 100° à 15° ou 20° en moins. Mais ce fait ne gêne en aucune façon pour effectuer les séparations. A la pression normale, ce corps bout vers 220°, mais en subissant une décomposition partielle assez active en acide acétique et carbure qui ne se recombinent plus immédiatement. Le produit distillé rougit énergiquement le tournesol bleu. Il résulte de là que le point d'ébullition se trouve abaissé notablement, et, si l'on fait les corrections indiquées précédemment, on trouve qu'il devrait bouillir sous la pression normale entre 230° et 235° environ, c'est-à-dire 20° environ plus haut que l'acétate de camphène inactif dont il a la composition.

Cette altérabilité différencie déjà nettement le nouvel acétate du précédent, qui bout sans décomposition vers 215°. La densité est voisine de celle de l'eau, un peu plus faible.

	gr
Poids de l'eau	3,308
Poids de la matière à 0°.....	3,2105
Poids de la matière à 18°.....	3,166
Poids de la matière à 100°....	2,943

d'où l'on déduit

$$d_0 = 0,9705, \qquad d_{18} = 0,957, \qquad d_{100} = 0,8896.$$

Cette densité est un peu inférieure à celle de l'acétate de térébène qui est à 0° égale à 0,977, chiffre qui lui-même est un peu faible, l'acétate de térébène observé renfermant encore des traces de carbure plus léger.

La densité de vapeur a été prise avec l'appareil Hoffmann, dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière.........	$0^{gr},125$
H.........................	756^{mm}
h.........................	541^{mm}
T.........................	196°
V.........................	$91^{cc},5$

d'où l'on déduit

$$D = 6,6,$$

chiffre identique à la densité théorique.

Soumis à un froid de -50° pendant une demi-heure, il est devenu visqueux comme la glycérine, sans se solidifier.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,498
	Acide carbonique.............	1,346
	Eau..........................	0,458
II.	Matière employée	0,435
	Acide carbonique	1,175
	Eau..........................	0,398

ce qui répond en centièmes à

	I.	II.	$C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$.
C..........	73,71	73,66	73,4
H..........	10,20	10,16	10,2

Sa composition est donc celle d'un monoacétate

$$C^{20}H^{16}(C^{4}H^{4}O^{4})(-)$$

mais incomplètement saturé; en effet, si l'on fait passer à froid un courant de gaz chlorhydrique, il se transforme d'emblée en dichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$, identique au chlorhydrate de terpilène, avec mise en liberté d'acide acétique que nous avons pu isoler et caractériser.

Il est probable que la réaction s'effectue en deux phases

distinctes, tout d'abord une molécule d'acide chlorhydrique se fixant sur l'acétate de terpilène pour donner un composé saturé, d'après l'équation

$$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(-) + HCl = C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(HCl),$$

puis ensuite une seconde molécule d'acide intervient et déplace l'acide acétique

$$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(HCl) + HCl = C^{20}H^{16}(HCl)(HCl) + C^4H^4O^4.$$

L'action des alcalis, de la potasse alcoolique à 100° dédouble l'acétate de terpilène en fournissant de l'acétate de potasse et un hydrate nouveau, le *terpilénol inactif*. Cet acétate fonctionne donc comme l'éther acétique d'un alcool monoatomique.

Terpilénol inactif, $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(-)$.

Le monohydrate de caoutchine s'obtient sous la forme d'un liquide incolore visqueux, comme la glycérine, restant à la température de 15° indéfiniment liquide en surfusion, surtout en présence de traces d'impuretés inappréciables à l'analyse. Nous avons pu le faire cristalliser en le refroidissant à — 50°, à l'aide du chlorure de méthyle. A cette température, c'est une masse transparente solide, ne présentant pas d'apparence cristalline. Mais, pendant la période d'échauffement, il s'est formé de petits points cristallins qui augmentent avec une grande lenteur. En plaçant le tout dans un endroit frais, au bout de cinq ou six jours, nous avons eu de volumineux cristaux fondant au voisinage de 25°, très différents d'aspect des cristaux petits et pennés de bornéol et de camphénol inactifs, fusibles seulement au voisinage de 200°.

Le terpilénol actif distille, sous une pression de 1^{cm} de mercure, de 114° à 118° sans s'altérer.

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière	$0^{gr},132$
H..........................	756^{mm}
h..........................	505^{mm}
T..........................	196°
V..........................	101,5

d'où l'on déduit

$$D = 5,8.$$

La densité calculée est égale à 5,3.

Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

		gr
I.	Matière employée...........	0,5345
	Acide carbonique............	1,5265
	Eau........................	0,5475
II.	Matière employée...........	0,3500
	Acide carbonique............	0,9995
	Eau........................	0,356

ce qui répond en centièmes à

	I.	II.	$C^{20}H^{16}H^2O^2$.
C............	77,8	77,3	77,9
H............	11,3	11,3	11,6

Sa composition est donc celle d'un monohydrate

$$C^{23}H^{16}(H^2O^2)(-),$$

mais incomplètement saturé. En effet, si on le traite à froid par un courant de gaz chlorhydrique, il est immédiatement éthérifié; mais il se transforme non en un éther monochlorhydrique $C^{20}H^{16}(HCl)$, mais en un dichlorhydrate, correspondant à la terpine anhydre $C^{20}H^{16}, 2H^2O^2$, qui est le dihydrate correspondant au terpilène

$$C^{20}H^{16}(H^2O^2)(-) + 2HCl = C^{20}H^{16}2HCl + H^2O^2.$$

Le camphénol et les divers bornéols n'éprouvent pas de modifications dans les mêmes conditions, et c'est à 100° et en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique saturé qu'ils se transforment, mais en donnant seulement un monochlorhydrate solide.

L'acide nitrique attaque violemment le terpilénol inactif, comme l'acétate de terpilène, en ne fournissant que des produits résineux acides. Tout l'ensemble de ces réactions différencie nettement le terpilénol des camphénols et montre qu'ils appartiennent à une série isomérique entièrement distincte.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE FRANÇAISE. — FORMATION DE CAMPHÉNOLS ACTIFS ET DE TERPILÉNOL ACTIF.

Nous avons aussi réalisé des combinaisons isomériques de l'acide acétique avec l'essence de térébenthine française : seulement l'action, au lieu d'être simple et de donner naissance soit à du camphénol inactif, soit à du terpilénol, est complexe. Il se forme des dérivés appartenant aux deux séries isomériques du camphène (carbure monovalent) $C^{20}H^{16}(-)$ et du terpilène (carbure bivalent) $C^{23}H^{16}(-)(-)$. En même temps les propriétés de l'essence qui ne s'est pas combinée sont complètement modifiées.

Nous avons cherché à nous placer dans des conditions telles que l'action de l'acide acétique et celles du temps fussent les seules que l'on pût invoquer, en évitant l'action de la chaleur ou celle de tout autre agent pouvant faire varier les pouvoirs rotatoires, soit de l'essence, soit des produits formés. Nous avons enfermé en vases scellés le mélange suivant : essence de térébenthine, 250gr ; acide acétique, quantité suffisante pour compléter un litre, et abandonné le tout à la température ordinaire.

L'essence employée avait été parfaitement rectifiée à plusieurs reprises et passait entre 1° de température. Sous $0^m,10$ d'épaisseur, elle donnait une déviation de —33° 34'. Le mélange, sous la même épaisseur, donnait une déviation de — 9° 50', ce qui, pour l'essence pure, correspondrait à une déviation de — 39° 20', c'est-à-dire supérieure à la réalité. Nous avons, à maintes reprises, constaté une variation semblable, tenant uniquement au fait de la dissolution ou de la dilution de l'essence.

Après dix-huit jours de contact, la déviation atteignait déjà — 10° 2'; après six mois, elle s'élevait à — 12° 4', toujours sous la même épaisseur. Pendant cet espace de temps, six mois, nous avions obtenu une variation de 2° 14', soit plus de $\frac{1}{5}$ de la déviation primitive, ou environ 8° 56', si l'on fait abstraction du dissolvant.

Nous avons mis fin à l'expérience : le liquide a été, comme précédemment, lavé à l'eau. L'essence surnageante a été saturée par du carbonate de potasse, puis soumise à une longue série de distillations fractionnées, sous la pression atmosphérique pour les produits volatils avant 180°, sous pression réduite à $0^m,01$ de mercure et dans un courant gazeux faible pour les produits supérieurs. Nous avons pris après chaque distillation les poids et les déviations polarimétriques de chaque fraction. Nous nous sommes arrêtés quand nous n'avons plus observé de variations sensibles dans les pouvoirs rotatoires; 250^{gr} d'essence ont donné les produits suivants après six fractionnements :

Produits.	Points d'ébullition.	Poids.	Déviation $[\alpha]_D$ sous 5^{cm}.
	° °	gr	° '
1........	155-157	180	—19.20
2........	157-160	8	—19.58
3........	160-170	8	—23
4........	170-180	4	—26.25
5........	95 vide av.	4	—19.44

Produits.	Points d'ébullition.	Poids.	Déviation $[\alpha]_D$ sous 5^{cm}.
6........	95°-105°	5^{gr}	$+1^\circ.36'$
7........	105-110	6	-16.4
8........	110-116	19	-28.20

Au-dessus de 116° dans le vide, il ne reste plus que 2^{gr} de matière passant de 116° à 130° et déviant le plan de polarisation de -29° environ dans les conditions énoncées.

Nous n'avons pas observé la formation de produits supérieurs.

La marche des déviations dont la valeur augmente d'abord jusqu'à $-26^\circ\ 25'$ pour passer ensuite à droite et revenir à gauche $-28^\circ\ 20'$ indique qu'il se forme au moins quatre produits différents.

La première portion, de beaucoup la plus abondante, a la composition et les propriétés des térébenthènes, de l'essence primitive. Nous avons déterminé sa densité à diverses températures :

Poids de l'eau..............	$11^{gr},425$
» à 0°..................	9,992
» à 15°.................	9,757
» à 50°.................	9,544
» à 100°................	9,074

ce qui donne

$$d_0 = 8745,\qquad d_{15} = 0,854,\qquad d_{50} = 0,8353,\qquad d_{100} = 0,7942.$$

Elle diffère de l'essence primitive par son pouvoir rotatoire, de même sens, mais beaucoup plus élevé

$$[\alpha]_D = -44^\circ\ 95',$$

alors qu'il était primitivement

$$[\alpha]_D = -39^\circ\ 6'.$$

Le monochlorhydrate solide, en lequel elle se transforme presque intégralement, a un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = -26^\circ 3',$$

sensiblement le même que celui du camphre artificiel obtenu avec l'essence primitive.

Nous avons déjà observé une semblable augmentation de pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine française dans diverses réactions. Il semblerait, d'après cela, que cette essence renfermerait un produit à pouvoir rotatoire variable, tendant sous diverses influences vers un pouvoir rotatoire fixe, ou bien que cette essence se serait transformée partiellement en camphène actif de pouvoir rotatoire plus élevé; cependant nous n'avons pu constater la présence de portions quelconques de ce produit. En effet, cette essence modifiée, traitée par un courant de gaz chlorhydrique, se transforme en monochlorhydrate solide indécomposable par l'eau à 15°, ne se décomposant pas sensiblement, même après huit heures de chauffe à 100°, se comportant de même que le chlorhydrate de térébenthène, de l'essence primitive.

La seconde et la troisième fraction sont formées de mélanges de ce carbure et du composé suivant qui constitue la quatrième fraction recueillie de 170° à 180° et passant presque intégralement vers 175°.

Ce produit a encore la composition de l'essence de térébenthine; nous avons déterminé sa densité de vapeur dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière..........	$0^{gr},114$
T..........................	196°
H..........................	755^{mm}
h..........................	514^{mm}
V..........................	99^{cc}

d'où l'on déduit

$$D = 4,74; \qquad \text{densité calculée} = 4,6.$$

Ce produit possède bien la même condensation que l'essence primitive. Sa densité à l'état liquide est un peu plus faible :

Poids de la matière à 0°	2gr, 849
Poids de l'eau...............	3gr, 310

d'où l'on déduit

$$d_0 = 0,861.$$

Son odeur est très différente, se rapprochant de celle du citron ; son pouvoir rotatoire est beaucoup plus élevé. Calculé au moyen de la formule

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{ld},$$

$$[\alpha]_D = -62° 15'.$$

Les propriétés chimiques sont également celles du citrène $C^{20}H^{16}(-)(-)$, carbure bivalent ; traité par un courant de gaz chlorhydrique sec, il se transforme en chlorhydrate solide inactif $C^{20}H^{16}(-)(-)$. Ce composé a donné à l'analyse :

		Calcul.
Cl...........	33,7	33,97

Ce corps fond à + 47° ; il est donc identique avec le bichlorhydrate de citrène. Le carbure qui lui a donné naissance est donc un *terpilène actif lévogyre* (1).

Toutes les autres fractions renferment de l'acide acétique combiné aux carbures précédents : ce sont tous des monoacétates, mais différents les uns des autres.

---

(1) Ce carbure nous paraît identique à celui que nous avons obtenu mélangé à de nombreux produits oxydés, dans l'action de l'acide chromique sur l'essence de térébenthine.

Acétate de terpilène actif,

$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(-)$

Le plus abondant de ces produits passant vers 115° dans le vide est un liquide neutre assez mobile, que nous n'avons pas encore pu solidifier, à odeur rappelant celles des essences de menthe et de thym. Nous avons déterminé sa densité à diverses températures.

Poids de l'eau..............	3,308
Poids de la matière à 0°.....	3,251
» à 15°....	3,2085
» à 50°....	3,1225
» à 100°...	2,9885

ce qui donne

$d_0 = 0,982$, $d_{15} = 0,9699$, $d_{50} = 0,9438$, $d_{100} = 0,9022$.

Cette densité est très peu inférieure à celle de l'eau ; elle est au contraire notablement supérieure à celle de l'acétate de terpilène inactif pour lequel nous avons trouvé

$$d_0 = 0,9705.$$

Nous avons déterminé sa densité de vapeur dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière..........	$0^{gr},088$
T..........................	196°
H..........................	764^{mm}
h..........................	590^{mm}
V..........................	$77^{cc},75$

d'où l'on déduit

D = 6,4 ; densité calculée = 6,7.

La déviation observée sous 5^{cm} d'épaisseur étant de — 28,20, son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_D = -58°,4.$$

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée........	0,556
	Acide carbonique.........	1,533
	Eau.....................	0,521
II.	Matière employée........	0,684
	Acide carbonique........	1,850
	Eau.....................	0,633

d'où l'on déduit en centièmes :

	I.	II.	$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)$.
C.............	73,86	73,76	73,47
H.............	10,22	10,28	10,20

Traité par l'acide chlorhydrique gazeux et à froid, cet acétate se transforme en dichlorhydrate fusible vers 46°-48° avec mise en liberté de l'acide acétique

$$C^{20}H^{16}(C^4H^4O^4)(-) + 2HCl = C^{20}H^{16}, 2HCl + C^4H^4O^4;$$

cette transformation est identique avec celle éprouvée par l'acétate de caoutchine ; elle indique de même que ce corps est l'éther mono-acétique d'un alcool mono-atomique incomplètement saturé $C^{20}H^{16}(H^2O^2)(-)$. Traité à 100° par la potasse alcoolique, il fournit ce terpilénol.

Cet éther acétique se décompose facilement par la chaleur, lorsqu'on cherche à le distiller sous la pression normale; néanmoins cette décomposition est moins active que celle que nous avons observée avec l'acétate de caoutchine; cela semblerait indiquer que, indépendamment du pouvoir rotatoire, il existerait entre ces deux acétates de caoutchine et de terpilène actif un genre d'isomérie analogue à celui qui existe entre le monochlorhydrate de térébenthène et le chlorhydrate de camphène.

Acétates de térébenthène actifs

$C^{20}H^{16}, C^{4}H^{4}O^{4}$.

L'acétate passant de 95° à 105° dans le vide à la même composition que le précédent, sa densité est la même sensiblement.

Poids de l'eau	....	3,308
Poids de la matière	à 0°	3,250
»	à 15° ...	3,211
»	à 50° ...	3,116
»	à 100° ..	2,980

d'où l'on déduit

$$d_0 = 0,982, \qquad d_{15} = 0,970, \qquad d_{50} = 0,943, \qquad d_{100} = 0,901.$$

La déviation observée à 15° sous 5^cm d'épaisseur est dextrogyre $\alpha = + 1°36'$ d'où l'on déduit un pouvoir rotatoire faible de sens opposé à celui de l'essence primitive

$$[\alpha]_D = + 3°,3.$$

Ce qui, indépendamment du pouvoir rotatoire, différencie ce composé du précédent, c'est qu'à froid il n'éprouve pas de modification de la part d'un courant de gaz chlorhydrique. Traité par la potasse alcoolique, il fournit un composé solide identique avec un camphénol (bornéol) actif de pouvoir rotatoire particulier.

La fraction passant à la distillation dans le vide de 105° à 110° est un mélange d'acétate de terpilène actif et d'acétate de térébenthène, mais différent du précédent par son pouvoir rotatoire et en ce qu'il fournit par l'action de la potasse alcoolique, après que l'on s'est débarrassé du terpilénol formé en même temps un bornéol, de pouvoir rotatoire entièrement distinct du premier.

La densité de cette fraction est sensiblement la même que celle des acétates précédents.

Poids de l'eau..........	3,308
Poids de la matière à 0°..	3,269
» à 15°..	3,226
» à 50°..	3,138
» à 100°.	2,993

d'où l'on déduit

$$d_0 = 0,988, \quad d_{15} = 0,975, \quad d_{50} = 0,948, \quad d_{100} = 0,904.$$

Le pouvoir rotatoire de cette portion est fortement lévogyre.

Terpilénol actif $C^{20}H^{16}H^2, O^2$ (-).

Nous avons, en partant de chacun de ces acétates, préparé les alcools mono-atomiques correspondants en les maintenant pendant une douzaine d'heures à 100° avec leur poids de potasse et cinq à six fois leur poids d'alcool. Le liquide additionné d'eau abandonne l'alcool formé qui surnage et que l'on purifie.

L'acétate de terpilène bouillant de 110° à 116° dans le vide fournit ainsi un hydrate nouveau d'essence de térébenthine, que nous appelons *terpilénol actif*. Pour le purifier on le lave avec une petite quantité d'eau distillée et on le distille dans le vide en faisant passer un faible courant gazeux. Il passe de 99° à 105°.

Nous avons dosé l'acide acétique mis en liberté, dans la saponification, en chassant l'alcool complètement, puis distillant après addition d'acide sulfurique en renouvelant l'eau dans la cornue à plusieurs reprises. 18gr d'acétate ont fourni 4gr,8 d'acide acétique au lieu de 5gr,5 qu'indiquerait la théorie. Ce résultat, trop faible, est dû aux pertes qu'on ne saurait éviter dans ce genre d'expériences.

Ce terpilénol est un liquide parfaitement incolore, visqueux, de la consistance de la glycérine saturée, restant en surfusion indéfiniment à la température ambiante, mais que nous avons pu obtenir cristallisé en opérant comme

pour le terpilénol inactif; les cristaux fondent de même vers 25. Nous ne pourrons les déterminer que cet hiver. Le terpilénol actif possède une odeur poivrée rappelant de loin l'odeur de l'essence de menthe; sa densité à l'état liquide est voisine de celle de l'eau, un peu inférieure à celle de l'acétate qui lui a donné naissance.

Poids de l'eau	3,308
Poids de la matière à 0°........	3,179
» à 15°.......	3,145
» à 50°.......	3,058
» à 100°......	2,921

ce qui donne

$$d_0 = 0,961, \qquad d_{15} = 0,950, \qquad d_{50} = 0,924, \qquad d_{100} = 0,880.$$

Il peut être distillé sous la pression normale sans éprouver d'altération notable; il bout alors de 218° à 223°, température corrigée. Nous avons déterminé sa densité de vapeur dans la vapeur de toluidine

Poids de la matière	$0^{gr},106$
T..........................	196°
H..........................	758^{mm}
h..........................	555^{mm}
V..........................	$87^{cc},5$

d'où l'on déduit

$$D = 5,9; \qquad \text{densité calculée} = 5,3.$$

Ce chiffre, un peu trop fort, tient sans doute à ce que la température (196°) n'était pas assez élevée.

Il possède un fort pouvoir rotatoire à gauche, sous 5^{cm} la déviation observée a été $\alpha_D = -30°34'$ à la température de 15°, ce qui correspond à

$$[\alpha]_D = -64°,3,$$

sa composition répond à la formule d'un monohydrate de térébenthène $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Poids de la matière...........	0,337
Acide carbonique.............	0,953
Eau..........................	0,348

d'où l'on déduit :

		$C^{20}H^{16}H^{2}O^{2}$.
C.............	77,1	77,9
H.............	11,4	11,6

Il se combine immédiatement et à froid au gaz chlorhydrique pour donner non un monochlorhydrate, mais un dichlorhydrate

$$C^{20}H^{16}, H^{2}O^{2}(-) + 2HCl = C^{20}H^{16}(HCl) + H^{2}O^{2}.$$

Cette réaction indique que l'on a affaire à un corps encore non saturé. Ce dichlorhydrate a donné à l'analyse les résultats suivants :

Poids de la matière..........	0,210
» du chlorure d'argent...	0,287

d'où l'on déduit

		Théorie.
Cl............	33,80	33,9

Ce terpilénol actif est violemment attaqué par l'acide nitrique en donnant des composés résineux sans trace de camphre. Ces deux réactions différencient très nettement le terpilénol des divers bornéols connus, et le rapproche au contraire des hydrates liquides, en particulier de celui que l'on obtient dans la préparation de la terpine et du terpinol. Cependant nous avons en vain essayé de faire cristalliser un tel hydrate liquide dextrogyre bien rectifié en refroidissant vivement et en ajoutant des cristaux de ter-

pilénol; cela tient soit à ce que les deux corps sont totalement distincts, soit à ce que la purification du dernier n'était pas encore suffisante.

Camphénols, bornéols actifs

$C^{20}H^{16}(H^2O^2)$.

L'acétate de térébenthène passant de 95° à 105° dans le vide, dextrogyre, traité de même par la potasse alcoolique, fournit un composé liquide ayant la composition du monohydrate précédent déviant vers la gauche également, mais bien moins, sous 10^{cm} d'épaisseur; la déviation n'a été que de — 17°,24'. Il passe à la distillation dans le vide de 99° à 102°. Au bout d'un certain temps, il se dépose dans ce liquide des cristaux que l'on peut isoler en mettant le tout sur un carreau de plâtre. Ces cristaux, après avoir été comprimés dans du papier et après une sublimation, présentent les propriétés d'un camphénol actif; ce corps est lévogyre.

Poids du produit.......	0,172
V......................	$1^{cc},7$
l......................	5^{mm}
$[\alpha]_D$...................	1°21'

d'où l'on déduit

$$[\alpha]_D = -26°6'.$$

Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{18}O^2$.

Poids du produit.............	0,228
Acide carbonique.............	0,638
Eau..........................	0,238

d'où l'on déduit :

$$C = 76,1,$$
$$H = 11,5.$$

Le liquide qui a laissé déposer ce camphénol lévogyre

et que l'on reprend en épuisant par l'éther le carreau de plâtre pulvérisé, peut fournir une nouvelle proportion de camphénol.

Il suffit, après avoir chassé l'éther, de faire passer dans le produit un courant de gaz chlorhydrique qui ne modifie pas à froid le camphénol et qui transforme les traces de terpilène et de terpilénol qui l'accompagnent en dichlorhydrate.

Le produit soumis à la distillation dans le vide en recueillant ce qui passe de 95° à 100° fournit de nouveau du camphénol actif, mais le camphénol, au lieu d'être lévogyre, est dextrogyre.

Poids du produit.........	$0^{gr},1535$
V.........................	$1^{cc},6$
l.........................	5^{cm}
$[\alpha]_D$.....................	$+40'$

d'où l'on déduit

$$[\alpha]_D = +13°,9.$$

Il fond à +196°, à cause de sa purification insuffisante.

La présence de ce camphénol dextrogyre, le plus abondant d'ailleurs dans cette fraction, explique le pouvoir rotatoire dextrogyre de l'acétate qui lui a donné naissance, pouvoir rotatoire très faible et dû au mélange d'acétate dextrogyre prédominant et d'acétate lévogyre de même composition.

Il semble, d'après cela, que, dans l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine, il se forme plusieurs acétates de camphénol, au moins deux, ayant des pouvoirs rotatoires inverses et fournissant des camphénols doués de propriétés optiques analogues. De Montgolfier [1] a mon-

---

(1) De Montgolfier, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 59.

tré que cela se passait de même dans la formation des camphénols (bornéols) obtenus en partant du camphre, le produit total étant à peu près inactif par compensation, formé de camphénol droit et de camphénol gauche à pouvoir rotatoire instable pouvant, sous diverses influences, se changer en camphénol droit dont le pouvoir rotatoire est invariable, les deux camphénols donnant l'un et l'autre le même camphre dextrogyre par oxydation.

L'acétate passant de 105° à 110° fournit par saponification un mélange de terpilénol et de camphénol, d'où l'on peut extraire, comme précédemment, par le traitement à l'acide chlorhydrique, un camphénol lévogyre.

Poids du produit..........	$0^{gr},100$
l..........................	5^{cm}
V.........................	$1^{cc},6$
$[\alpha]_D$......................	$-1^\circ\ 28'$

d'où l'on déduit

$$[\alpha]_D = -46^\circ,9.$$

Toutes les propriétés organoleptiques et chimiques de ces divers camphénols sont bien celles du camphénol inactif ou du bornéol naturel. Leur composition a été confirmée par l'action que leur fait subir l'acide chlorhydrique à température élevée. Traités à 100° pendant 10 heures par 12 fois environ leur poids d'acide chlorhydrique saturé à 0°, ils ont fourni un monochlorhydrate cristallisé bouillant de 194° à 208° sous la pression ordinaire, d'après l'équation

$$C^{20}H^{16}(H^2O^2) + HCl = C^{20}H^{16}(HCl) + H^2O^2.$$

Le chlorhydrate a donné à l'analyse les résultats suivants :

Poids du produit............	$0^{gr},240$
» du chlorure d'argent...	$0^{gr},190$

d'où l'on déduit

		Calculé.
Cl.............	19,6	20,5

Un second dosage n'a fourni que 16,2 pour 100 de chlore, mais le produit renfermait encore un peu de corps liquides non chlorés. Cette réaction sépare complètement ce produit du camphre de propriétés et de composition très voisines, mais qui ne se combine pas dans ces conditions à l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique, additionné d'un peu d'eau, attaque régulièrement les divers camphénols, en fournissant des camphres agissant sur la lumière polarisée

$$C^{20}H^{18}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

Pour les purifier, nous avons additionné les produits de l'action de l'acide nitrique pendant deux heures avec un peu de chaux vive et nous avons sublimé le camphre à 100°.

Les camphres que nous avons obtenus sont tous lévogyres, quels que soient les sens des déviations produites par les camphénols correspondants. Le camphre provenant du camphénol lévogyre nous a donné les résultats suivants :

Poids de la matière........	$0^{gr},217$
V.........................	1,6
l.........................	5^{cm}
$[\alpha]_D$.....................	$-3°13'$

d'où

$$[\alpha]_D = 47,5.$$

Le même, après purification plus parfaite, a donné un pouvoir rotatoire compris entre —51° et —53°. Ce pouvoir rotatoire est de sens opposé à celui du camphre des Laurinées et à peu près de même grandeur absolue. Il est de même sens que celui du camphre obtenu par M. Ber-

thelot par fixation d'oxygène sur le camphène actif et dont M. Riban a déterminé le pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = -13°,9.$$

Le camphénol dextrogyre nous a fourni un camphre lévogyre.

Poids du produit..........	$0^{gr},058$
V..........................	$1^{cc},7$
l..........................	5^{cm}
$[\alpha]_D$.....................	$-1° 14'$

d'où

$$[\alpha]_D$$

compris entre $-67°,2$ et $-71°,4$. Le peu de matière employée ne permet pas de donner ce dernier chiffre avec rigueur.

Il est à remarquer toutefois que le pouvoir le plus élevé en grandeur absolue a été observé pour le camphre dérivé du camphénol dextrogyre, c'est-à-dire de sens opposé. Ce fait confirme en l'étendant aux camphénols obtenus par synthèse, en partant des térébenthènes, les observations de de Montgolfier.

CONCLUSIONS.

Il résulte des recherches précédentes que l'action des acides organiques monobasiques monohydratés, de l'acide acétique, sur l'essence de térébenthine française est très complexe, même à la température ordinaire. D'une part, il y a modification du pouvoir rotatoire de l'essence primitive dont le point d'ébullition et les propriétés chimiques sont conservés.

D'autre part, une portion de cette essence est transformée en un carbure isomérique, en un terpilène actif sur la lumière polarisée, à fort pouvoir rotatoire à gauche, bouillant à 20° plus haut que l'essence primitive et ca-

pable de s'unir à deux molécules d'acide chlorhydrique.

Enfin une portion de l'acide se combine pour former divers mono-acétates de même composition, mais entièrement distincts; l'un étant l'acétate d'un terpilène actif et donnant par saponification l'alcool ou terpilénol actif; les autres étant les acétates de térébenthine et correspondant à divers camphénols actifs de pouvoirs rotatoires divers, mais donnant tous par oxydation du camphre lévogyre.

Au contraire, une fois le térébenthène transformé en l'un des types chimiques stables, camphène ou terpilène, l'action de l'acide acétique sur ces carbures modifiés ne peut plus donner avec chacun d'eux qu'un seul produit : acétate de camphène correspondant au bornéol dans le premier cas; acétate de terpilène correspondant au terpilénol dans le second cas.

Les carbures térébenthéniques forment donc avec leurs divers dérivés les plus proches deux séries isomériques parallèles. La série des camphènes (carbures monovalents) comprenant en particulier les divers acétates de camphènes, les bornéols, les chlorhydrates de camphènes, les camphres et leurs dérivés par oxydation. La série des terpilènes (carbures divalents) comprenant les mono-acétates de terpilènes, les terpilénols, la terpine ou dihydrate d'essence de térébenthine et leurs dérivés.

Les combinaisons des acides avec l'essence de térébenthine nous paraissent être seulement isomériques avec les mêmes combinaisons effectuées avec les camphènes et les terpilènes, quoique donnant à la saponification des produits identiques, abstraction faite du pouvoir rotatoire.

SUR LA VITESSE DU SON DANS LES VAPEURS;

Par M. NEYRENEUF.

Préliminaires.

Le mouvement vibratoire d'une anche est solidaire du mouvement vibratoire de l'air qui remplit et le porte-vent et le tuyau inséré après l'anche. Cette dernière est l'origine du mouvement qui anime les deux masses gazeuses ; celles-ci, à leur tour, peuvent empêcher la lame de vibrer en vertu de sa seule élasticité et lui faire prendre une nouvelle période correspondant à un son forcé. La détermination des sons que peut fournir ainsi une même anche a été faite depuis longtemps déjà par Weber et Savart (¹). Plus récemment Helmholtz (²) a donné la théorie complète des tuyaux de cette espèce. Les résultats obtenus sont attribuables (Weber) à l'antagonisme des deux systèmes de vibrations exagéré par cette circonstance que les colonnes d'air vibrent longitudinalement alors que la lame métallique vibre transversalement.

On peut simplifier le phénomène et se mettre à l'abri de toute complication de ce genre par la disposition suivante : ne conservons que le porte-vent, constitué par un long tube cylindrique à tirage, et à son extrémité insérons l'anche perpendiculairement à la longueur du tuyau, de telle sorte que les vibrations soient aussi longitudinales. Dans ces conditions, deux causes principales influeront sur la production du son : 1° la longueur du porte-vent ; 2° la force même du vent ; mais on ne trouvera que très exceptionnellement des sons différents du son ordinaire.

(¹) Journal *l'Institut*, t. VIII, p. 196.
(²) *Journal de Crelle*, t. 7.

D'une manière générale, pour un courant d'air modéré, l'anche parle ou ne parle pas, suivant la longueur donnée au porte-vent. En la faisant varier dans un sens déterminé, on trouve le silence ou le son qui persiste durant un certain intervalle; puis, pour un nouvel intervalle, les choses se rétablissent dans l'état primitif, et ainsi de suite. On perçoit des variations d'intensité pendant les périodes du son : celui-ci, faible d'abord, croît progressivement, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à devenir nul.

La somme de deux intervalles consécutifs propres au son et au silence est constante, égale à l'intervalle qui sépare deux maxima et n'est autre chose que la longueur d'onde du son propre à l'anche. Ce résultat se retrouve du reste avec les anches à vibrations transversales, comme l'ont indiqué Weber et Savart (*loc. cit.*) : les séries de sons qu'elles peuvent fournir se trouvent, en effet, comme séparées par le retour périodique du son fondamental pour des longueurs convenables du porte-vent.

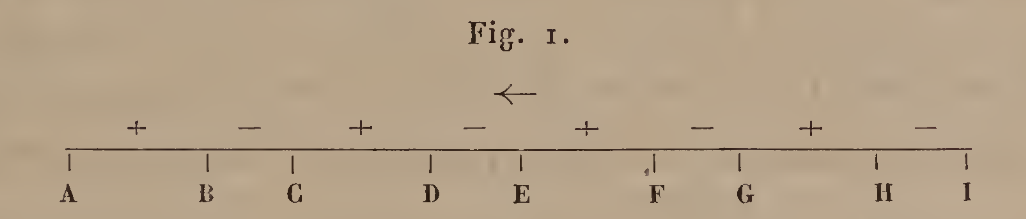
La force du vent augmente l'étendue de l'intervalle propre au son, aux dépens de l'intervalle propre au silence, mais la somme reste constante. Ce dernier intervalle, par un courant d'air énergique, peut même être annihilé; la trace s'en retrouve néanmoins, soit par un minimum bien marqué, soit par un trémolo rauque causé par des vibrations anormales. Il est toujours facile, en n'exagérant pas la force du vent, d'éviter ces cas extrêmes et d'obtenir nettement cette succession de sons et de silences, dont j'ai surtout fait usage pour les recherches dont je vais rendre compte.

Mesure des longueurs d'onde.

La détermination de la longueur d'onde du son propre à l'anche peut se faire, d'après ce que nous avons vu, en notant la longueur totale d'un couple d'intervalles successifs propres au son et au silence, réalisés en faisant varier

la longueur du tube à tirage. Il sera facile de multiplier les expériences et l'on conçoit que l'on sera obligé de le faire ici à cause des conditions mêmes dans lesquelles on opère. Une variation dans la force du vent, une secousse un peu brusque dans la manœuvre du tube à tirage suffisent pour amener une altération des intervalles à laquelle il est bien difficile de se soustraire. Aussi devra-t-on varier de toutes les manières possibles les déterminations. J'ai employé d'une manière générale quatre procédés de mesure appliqués successivement.

Fig. 1.



Soient représentés (*fig.* 1) AB, CD, EF, GH les intervalles propres au son marqués + et BC, DE, FG, HI les intervalles propres au silence, marqués —; supposons que les divisions A, B, C, D, ... soient marquées sur la partie extérieure du tube interne; en le faisant mouvoir dans le sens de la flèche, on pourra prendre pour point de départ A, c'est-à-dire le point pour lequel le son reparaît et mesurer

$$\begin{gathered} AB + BC, \\ CD + DE, \\ EF + FG, \\ \ldots\ldots\ldots, \end{gathered}$$

ou compter les longueurs à partir de B, c'est-à-dire du point où le son s'éteint et mesurer

$$\begin{gathered} BC + CD, \\ DE + EF, \\ FG + GH, \\ \ldots\ldots\ldots; \end{gathered}$$

on aura de même deux points de départ possibles en retirant le tube enfoncé dans l'opération précédente.

Avec un tube à tirage présentant 3^m de développement, avec une anche dont le son ne sera pas trop grave, on pourra sans difficulté effectuer un grand nombre de mesures dont la moyenne sera très exacte.

Il n'est peut-être pas inutile de rappeler ici que, pour des erreurs qui se produisent tantôt en plus, tantôt en moins, comme dans le cas qui nous occupe, si l'on appelle L la valeur moyenne de la longueur à mesurer et δ les différences, soit positives, soit négatives, entre L et les valeurs observées, l'erreur moyenne de L est $\pm\sqrt{\frac{\Sigma\delta^2}{n(n-1)}}$, n étant le nombre des observations et l'erreur probable $\pm 0,6745\sqrt{\frac{\Sigma\delta^2}{n(n-1)}}$. Ces formules, dont nous ferons usage dans la suite, montrent l'avantage qu'il y a à rendre grand le nombre n.

Voici maintenant quelques détails bons à connaître pour la bonne réussite des expériences.

Il ne faut pas prendre des tubes à tirage trop étroit, avec lesquels l'anche exige pour parler un courant d'air énergique. On se trouvera bien de l'emploi de porte-vent de 15^{mm} à 18^{mm} de diamètre.

L'air fourni par un gazomètre à cloche peut être conduit directement dans l'appareil au moyen d'un caoutchouc; mais il faut alors éliminer les déterminations faites, lorsque la masse gazeuse du réservoir est devenue petite. Le volume du réservoir équivaut, en effet, alors à une longueur de tube rapidement variable, et la position des intervalles sonores et silencieux se déplace beaucoup d'une détermination à la suivante. On peut annihiler cette cause d'erreur, soit en faisant arriver l'air par une ouverture de très petit diamètre pratiquée à l'extrémité du tube à tirage, soit en intercalant entre celui-ci et le réservoir une dilata-

tion suffisante. Un ballon tubulé de 80^{mm} de diamètre donne, comme je l'ai vérifié, une indépendance complète [1].

Une dernière précaution est à indiquer. Il faut éviter le contact direct et prolongé des mains avec le tube à tirage. L'élévation de température qui en résulte amène un déplacement très net des plages sonores et silencieuses, et l'augmentation de la somme des deux intervalles. Cette perturbation est d'autant plus grande que le son de l'anche est plus grave.

J'ai fait quelques déterminations moins satisfaisantes en cherchant l'intervalle des maxima dans les conditions ordinaires, ou l'intervalle des minima avec des courants gazeux assez énergiques. Il est difficile avec les maxima de saisir l'instant précis de l'arrêt, à cause de l'influence des parois de la salle où l'on opère. J'ai cependant usé quelquefois de ce procédé, faute de pouvoir faire autrement avec les vapeurs, en m'attachant non à l'intensité, mais au timbre. Le son est en effet plus plein et plus harmonieux lorsque la colonne gazeuse est rigoureusement synchrone de l'anche.

Principe de la méthode employée pour les vapeurs.

Biot a fait remarquer (*Cours de Physique*, t. I, p. 389) que le son des anches libres est immédiatement excité par les battements de leur languette; que la rapidité de ces battements est réglée par l'élasticité et les dimensions de la lame qui les exécute et que le ton du son, complètement déterminé par ces circonstances indépendamment de la nature du milieu où l'anche vibre, doit être le même dans tous les gaz. Des vérifications ont été faites par ce physi-

---

(1) Ce résultat est attribuable plutôt à la forme qu'au volume de la masse gazeuse interposée : les choses se passent autrement avec des dilatations cylindriques.

cien, en faisant parler une même anche avec l'air et l'hydrogène.

Il est facile de rendre plus nombreuses ces vérifications et de les étendre même aux vapeurs que dégagent les liquides en ébullition, en animant l'anche de notre appareil au moyen de ces fluides aériformes. J'ai déjà opéré avec les vapeurs d'eau, d'alcool et d'éther concurremment avec l'air sans trouver de différence de tonalité. Il résulte de là dans les déterminations une grande simplification; car, si L et L' sont des longueurs d'onde propres à deux milieux animant successivement la même anche, on pourra, n étant le même, écrire

$$\frac{L}{L'} = \sqrt{\frac{m}{m'} \times \frac{d'}{d} \times \frac{1+\alpha t}{1+\alpha_1 t'}},$$

qui permettra de calculer, soit la vitesse du son dans l'un des milieux, si l'on connaît celle relative à l'autre ($v' = nL'$ donnera en effet n qui permettra de trouver la valeur de nL), soit l'un des rapports contenus sous le radical, et notamment le rapport $\frac{m}{m'}$.

Les recherches actuelles exigeraient, dans le cas où la période du mouvement de l'anche serait altérée par une trop grande densité du milieu, deux nouvelles mesures, celle de n et de n', mais le principe de la méthode fondée sur l'évaluation de L resterait toujours applicable.

Voici, pour terminer ce sujet, quelques déterminations sommaires faites avec l'hydrogène, l'air, l'acide carbonique et le gaz d'éclairage, permettant de vérifier la loi de Biot par simple évaluation de longueur d'onde.

Somme de deux intervalles successifs.

	Air	
Acide carbonique.	trouvé.	calculé.
25ᶜ	30,2	30,7
22,5	27,5	27,7

	Air trouvé.	Air calculé.
Hydrogène.		
113	30,2	29,7
Gaz d'éclairage.		
42	32 (1)	

La dernière colonne a été calculée en tenant simplement compte de la loi relative à la densité. N'ayant pas comme objectif de retrouver les résultats de Dulong sur les gaz, je me suis appliqué immédiatement à la détermination de L dans les vapeurs, réservant pour ces recherches nouvelles tout mon temps et tous mes soins.

Expériences avec la vapeur d'eau bouillante.

L'appareil dont j'ai fait usage se compose d'une chaudière en cuivre de 2^{lit} de capacité, reliée par un tuyau de plomb au tube porte-anche. Une tubulure latérale permettait, soit d'introduire un thermomètre, soit de renouveler la provision du liquide qui ne remplissait jamais que la moitié de la chaudière, afin de rendre les positions des plages sonores et silencieuses plus indépendantes du niveau. J'avais d'abord voulu, dans ce but, utiliser l'éolipyle, mais je n'ai rien obtenu de satisfaisant, à cause des saccades et des intermittences du jet de vapeur.

Le tube à tirage, d'une longueur de $1^{m},20$ et de $0^{m},016$ de diamètre, permettait un développement de $2^{m},40$, correspondant pour les diverses anches employées à deux ou trois déterminations successives. Ce développement était rendu possible par le jeu d'une tige rigide fixée au voisinage de l'anche et sur laquelle on pouvait agir extérieurement. Pour éviter le refroidissement, une chaudière

(1) On trouve, en partant de ces nombres, $0^{gr},58$ pour la densité du gaz d'éclairage.

auxiliaire fournissait un courant de vapeur circulant dans un manchon de zinc de $0^{m},055$ de diamètre qui en entourait le tube à tirage.

On commençait par faire circuler, pendant une demi-heure environ, le courant de vapeur fourni par la chaudière auxiliaire, et l'on ne provoquait ainsi la formation du courant de vapeur qui devait faire parler l'anche que lorsque la température du manchon et du tube enveloppé était devenue bien fixe.

J'ai employé d'abord sans succès des anches très fines et très soignées, fournies par un fabricant d'instruments de musique. L'occlusion avec elles est trop complète, la tension de la vapeur trop forte et trop variable. Je me suis bien trouvé de l'usage de simples anches empruntées à des trompettes d'enfants, plus mobiles, plus ouvertes et très faciles à faire parler. Dans le cas de forts courants de vapeur, le thermomètre, dans ces conditions, ne s'élevait pas à plus de 1° au-dessus de la température normale. Il est juste d'ajouter que ces anches, installées souvent dans des conditions de stabilité précaire, m'ont donné de fréquents mécomptes et qu'il a fallu en changer souvent. Aussi, après m'être assuré que les rapports des longueurs d'onde pour l'air et la vapeur d'eau restaient bien sensiblement constants, je me suis appliqué à multiplier les mesures au moyen d'une anche que j'ai pu conserver cinq mois sans altération.

La somme des intervalles, qui représente la longueur d'onde, s'évaluait facilement en mesurant successivement les longueurs de la tige pleine extérieure solidaire du tube mobile et en prenant la variation qu'elle présentait pour la reproduction du même état acoustique. Ces mesures étaient faites avec une approximation de $2^{mm},5$ environ. La rapidité avec laquelle il faut opérer pour être sûr d'un état de débit bien constant, nécessaire pour rendre comparables les déterminations successives, soit par allonge-

ment, soit par raccourcissement, ne permet pas une évaluation plus précise. J'ai eu soin de prendre, du reste, des longueurs d'onde telles que l'erreur relative fût très faible.

On se trouve bien, d'une manière générale, de n'employer qu'un courant de vapeur assez faible pour donner nettement des intervalles à silence. La manœuvre de la tige est délicate, il faut la conduire lentement et sans secousses et ne s'arrêter que lorsque l'on est arrivé exactement à la phase du phénomène que l'on veut produire. Un arrêt, quand on enfonce le tube mobile, fait cesser le son trop tôt, quand on procède en sens inverse, une accélération dans la vitesse le fait se prolonger trop longtemps. En outre de ces difficultés pour l'expérimentateur, on peut s'attendre à des perturbations assez importantes par suite du débit même de la vapeur.

Voici, pour donner un exemple de la méthode et des résultats qu'elle peut fournir, le Tableau de déterminations faites le 21 juillet 1885. On voit clairement l'ordre des opérations directes et inverses par l'examen des longueurs mesurées. J'ai tout noté; les nombres exceptionnellement trop forts aussi bien que ceux qui sont les plus faibles, résultant soit de soubresauts d'ébullition, soit de défauts de manœuvre.

	Longueur de la tige pleine en dehors de l'appareil.	Différences ou longueurs d'onde.		Longueur de la tige pleine en dehors de l'appareil.	Différences ou longueurs d'onde.
1.	43		4.	85	
	84	41		46	39
				7,5	38,5
2.	104		5.	30	
	65	39		71,5	41,5
	25	40		112	40,5
3.	12,5		6.	27,5	
	52	39,5		68,5	41,0
	95	41		108,5	40

	Longueur de la tige pleine en dehors de l'appareil.	Différences ou longueurs d'onde.		Longueur de la tige pleine en dehors de l'appareil.	Différences ou longueurs d'onde.
7.	15		11.	87	
		42			41
	57			46	
		41			42
	98			4	
8.	86		12.	112	
		41			41
	45			71	
		40			42
	5			29	
9.	32		13.	42	
		41			41
	73			83	
		40			41
	113			124	
10.	50,5				
		40,5			
	10				

La moyenne des 24 déterminations précédentes est 40,63, avec une erreur moyenne de 0,18 (*voir* p. 538).

En prenant de même des observations analogues qui m'inspiraient le plus de confiance, j'ai pu obtenir les moyennes suivantes se rapportant à plus de 150 déterminations.

40,77	40,75
40,63	40,20
40,37	41,00
40,30	40,00
40,30	

Les deux dernières moyennes sont un peu moins sûres (déterminations de maxima et de minima). J'ai cru bon néanmoins de les faire entrer comme valeurs extrêmes dans la détermination de la moyenne générale que l'on trouve égale à 40,48, avec une erreur probable très faible qui permet de compter sur les dixièmes, c'est-à-dire sur les millimètres. On peut se contenter d'une pareille approximation pour la longueur d'onde que nous avons employée.

Après une série de déterminations avec la vapeur d'eau, j'avais le soin de faire passer un courant d'air, l'enveloppe

extérieure étant maintenue à 100°, afin de bien dessécher l'anche. Des mesures préalables et fréquemment répétées m'ont donné une moyenne générale de 28,5 pour longueur d'onde dans l'air, à la température ordinaire, c'est-à-dire différant peu de 10°.

Applications des résultats relatifs à la vapeur d'eau.

Appelons

L_1 la longueur d'onde propre à la vapeur d'eau ;
d_1 la densité de la vapeur d'eau ;
t_1 la température d'ébullition ;
α_1 le coefficient de dilatation ;
m_1 le rapport des chaleurs spécifiques.

Soient L, d, t, α, m les mêmes quantités relatives à l'air, on aura, d'après ce que nous avons vu plus haut,

$$\frac{L_1}{L} = \sqrt{\frac{m_1}{m} \frac{1+\alpha_1 t_1}{1+\alpha t} \frac{d}{d_1}}.$$

La vapeur d'eau étant saturée et sa température ne différant pas de 100°, nous prendrons $d_1 = 0,640$ et $\alpha_1 = 0,004257$, nombres donnés par Zeuner (*Traité mécanique de la chaleur*, p. 282 et 446). En faisant $t = 10$ $d = 1$ et $\alpha = 0,00367$, nous trouverons, en prenant $m = 1,41$,

$$m_1 = 1,321,$$

nombre qui ne diffère pas de celui que propose Zeuner (*loc. cit.*, p. 445), $m_1 = \frac{4}{3}$, en se fondant sur les principes de la Thermodynamique.

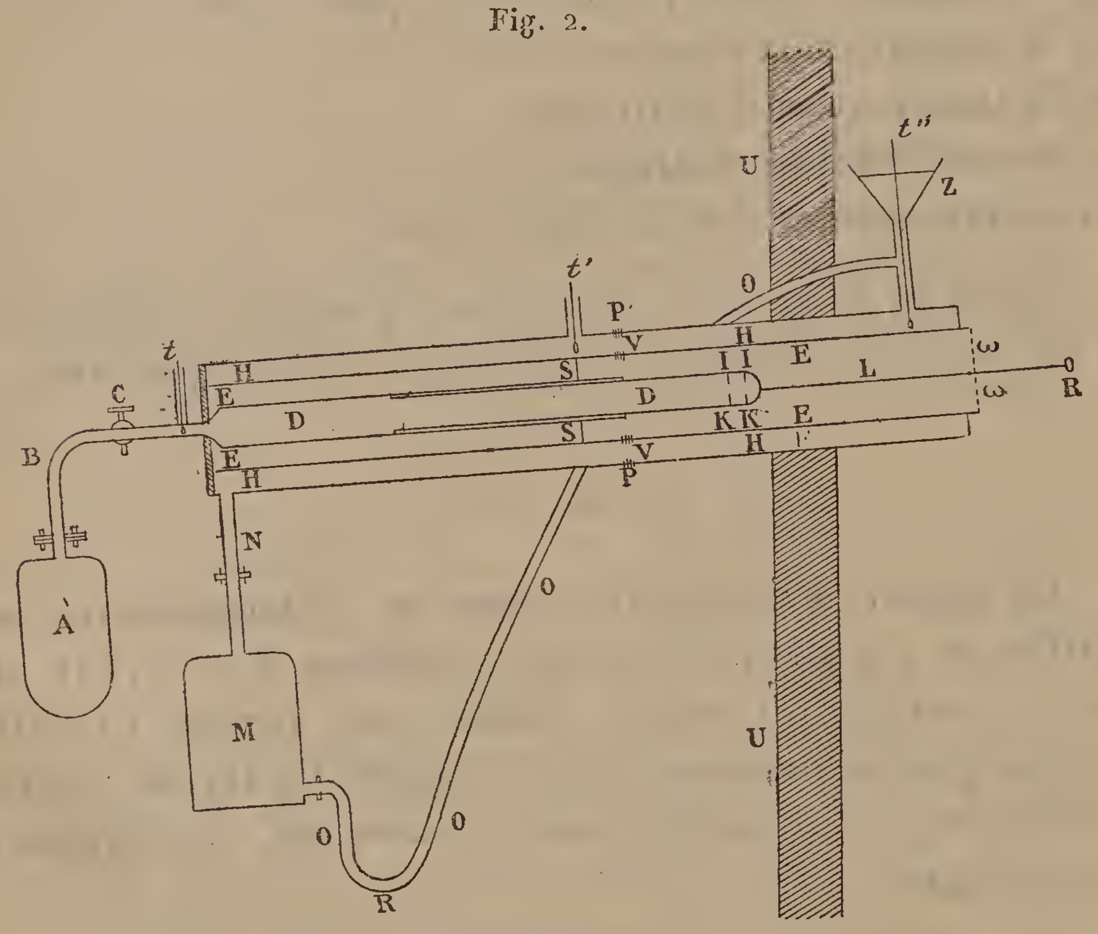
C'est là une concordance précieuse qui m'a été d'un grand encouragement pour poursuivre ces recherches avec d'autres vapeurs.

Déterminations de la vitesse du son dans les vapeurs d'alcool et d'éther.

Il a fallu, pour ces nouvelles déterminations, modifier la disposition de l'appareil primitif. Voici la description de celui qui nous a servi pour l'alcool et pour l'éther et qui pourra être mis en usage pour tel liquide que l'on voudra, dont le point d'ébullition ne sera pas supérieur à 100°.

Une chaudière cylindrique en cuivre, à parois épaisses, de 2^{lit} environ de capacité, est fermée par un couvercle à

Fig. 2.



A, générateur de vapeur. — C, robinet. — t, tubulure latérale permettant l'introduction d'un thermomètre. — DD, tube à tirage. — LR, tige pour le tirage. — EE, première enveloppe. — HH, deuxième enveloppe contenant l'eau de circulation. — MNHZORO, système de circulation. — t', t'', thermomètres. — IK, boîte à anche. — P, P, raccords simples. — V, V, raccords à vis. — U, U, muraille séparant les foyers de A et de M des vapeurs qui se dégagent en ω.

vis, à fermeture bien hermétique. Une tubulure recourbée B (voir *fig.* 2), établit avec le tube à tirage la

communication que peut interrompre le robinet C. En DD, tube à tirage, maintenu par des tiges S, S et en Q au moyen de la tige pleine LR qui permet de faire varier la position du tube mobile. On voit en IK une sorte de boîte où l'on peut placer l'anche, maintenue bien fixe au moyen d'un couvercle annulaire qui s'enfonce à frottement dur. En *t* est soudée une tubulure permettant, soit le passage d'un courant d'air pour balayage des vapeurs ou pour évaluation de la longueur d'onde dans ce milieu, soit l'introduction d'un thermomètre donnant la température de la vapeur.

Le tube DD en cuivre, dont le diamètre moyen est de $0^m,016$ et les longueurs maxima et minima 1 et 2^m, est enfermé dans un autre EE, dont le diamètre est $0^m,030$ et la longueur $2^m,05$. Ce dernier est formé de deux parties qui peuvent se visser l'une sur l'autre en VV. La partie inférieure est liée invariablement au tube D.

Enfin le tube HH en zinc, dont les dimensions sont $D = 0^m,058$, $L = 2^m$, enveloppant le tube EE, est formé aussi de deux parties rentrantes, que l'on peut relier ensemble en PP au moyen de mastic à la céruse, rattachées l'une au tube DD, l'autre à une muraille *uu* qui sépare le foyer des orifices ω, ω de sortie de la vapeur.

Cette disposition a pour but de permettre de démonter facilement l'appareil, afin de visiter l'anche ou de la changer. Il suffira, en effet, d'enlever la chaudière A, puis ensemble les tubes DD, EE et la partie inférieure de H. On dévissera alors la partie supérieure de E et l'on pourra atteindre l'anche.

Le tube extérieur HH renferme de l'eau que l'on peut chauffer par un appareil à circulation que l'on voit en MORON, formé d'une chaudière et de tuyaux N et ORO, l'un supérieur, l'autre inséré à la base avec inflexion en R; l'entonnoir Z sert de trop-plein et aussi d'ouverture d'introduction de l'eau. Deux thermomètres placés en *t'*

et t'' servent à suivre la marche des températures dans la masse liquide.

On commence, pour une série de mesures, par introduire en A le liquide sur lequel on veut opérer, par quantités variant de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de litre, et l'on ferme le robinet C pour isoler la chaudière. On fait ensuite passer par la tubulure t un courant d'air et l'on mesure rapidement quelques longueurs d'onde dans ce milieu. Ces nombres serviront à établir la moyenne générale pour l'air et à s'assurer si l'anche n'a éprouvé aucune altération.

On chauffe ensuite en M, de manière à provoquer la circulation d'eau chaude. Il faut une heure environ pour que le thermomètre t' indique une température de 40°; le thermomètre t'' marque alors 39°. La durée de l'échauffement est une bonne garantie de la température intérieure en DD, et la conductibilité de EE compense d'une manière bien suffisante le faible écart signalé des températures. Si l'on cesse de chauffer en M à ce moment, les thermomètres t' et t'' montent encore de 1° à 1°,5, puis se refroidissent, mais assez lentement pour permettre une série de déterminations avec l'éther, dont la provision est rapidement épuisée. Il suffit, à cet effet, de mettre le feu sous la chaudière A : l'ébullition est vite provoquée, le thermomètre t marque 35° et le son de l'anche se fait entendre.

Pour l'alcool, je laisse le thermomètre t' monter jusqu'à 85° : celle que donne alors t'' ne diffère pas sensiblement de celle de t'. On est obligé, pour atteindre cette limite, de chauffer en M pendant une heure trois quarts, puis on opère comme pour l'éther [1]. La température marquée par le thermomètre t a été constamment 80°,

---

[1] En ayant soin de laisser agir ici pendant la série des déterminations la source de chaleur rendue moins intense et suffisante pour compenser le refroidissement.

un peu supérieure à la température d'ébullition normale.

L'excès de température maintenu entre la température de l'eau du manchon et celle de la vapeur ne peut pas amener de surchauffe bien sensible. On pourra regarder encore la vapeur comme saturée, si l'on remarque que la chaleur de l'eau a une double enveloppe à traverser pour arriver au tube DD. L'important est qu'il n'y ait pas de condensation de vapeur dans le porte-vent et mieux vaut à la rigueur s'exposer à une légère surchauffe.

A la fin de l'opération on balaye l'intérieur de DD au moyen d'un courant d'air passant par t.

Les déterminations ont porté sur plusieurs anches successivement animées par l'air, l'alcool et l'éther.

Une anche fine d'harmonium toute neuve, prise à son aigu afin de permettre des séries plus nombreuses, n'a pas rendu immédiatement le son qu'elle produisait au bout de quelques jours d'emploi. La longueur d'onde qui mesurait $0^{m},18$ d'abord n'avait plus que $0^{m},17$ après quelques expériences. Il a suffi d'une série de déterminations dans la vapeur d'éther surchauffée (t' et t'' marquaient 65°) pour la mettre complètement hors d'usage. A la température normale d'ébullition, l'éther semble agir sur le métal de l'anche, en produisant une sorte d'encrassement que fait disparaître la vapeur d'alcool. Après avoir fait des expériences avec l'éther, si l'on mesure, quand la température ordinaire est rétablie, la longueur d'onde dans l'air, on la trouve, en général, un peu trop grande. Elle redevient ce qu'elle était après avoir fait agir sur elle la vapeur d'alcool.

Une autre anche à son grave $L = 32,2$ dans l'air n'a pas résisté à plus de deux séances avec la vapeur d'alcool, par suite de mauvaise insertion.

Une troisième, qui me sert actuellement, a pu résister à un grand nombre d'essais même avec l'éther. Comme une altération passagère était à craindre modifiant la lon-

gueur d'onde dans l'air, j'ai scindé les observations en deux groupes, comparant d'une part l'air et l'alcool et d'autre part l'alcool et l'éther.

Ajoutons que les mesures sont plus commodes et bien plus constantes dans la vapeur d'alcool que dans l'air ou dans la vapeur d'eau, et dans la vapeur d'éther que dans celle d'alcool. Il semble que l'anche a son état vibratoire de plus en plus intimement lié à celui du milieu aériforme qui remplit le porte-vent à mesure que croît la densité.

Voici les Tableaux de moyennes obtenues avec les trois anches dont nous avons parlé plus haut :

PREMIÈRE SÉRIE.

Valeurs des longueurs d'onde L *dans l'air, la vapeur d'alcool, la vapeur d'éther.*

	Dans l'air.	Dans l'alcool.	Dans l'éther.
	mm 170	mm 140	mm 100
	170	136,5	
	172	140,3	
		143,0	
Moyennes...	170,6	139,9	100

J'ai pu faire 56 déterminations pour l'alcool, 12 seulement pour l'éther et 30 pour l'air.

DEUXIÈME SÉRIE.

Valeurs des longueurs d'onde dans l'air et l'alcool.

	Dans l'air.	Dans l'alcool.
	mm 323	mm 267
		265
Moyennes.....	323	266

avec 24 déterminations pour l'alcool et 12 pour l'air.

TROISIÈME SÉRIE.

Valeurs des longueurs d'onde dans l'air, l'alcool, l'éther.

	Dans l'air.	Dans l'alcool.	Dans l'éther.
	mm	mm	mm
	30	242	171
	»	242	174
	»	239	175
	»	247	172
	»	242	171
	»	244	170,7
Moyennes...	30	242	172

avec 50 déterminations pour l'air, faites après lavage à la vapeur d'alcool, 91 déterminations pour l'alcool et 60 pour l'éther.

Tableau des températures relatives aux trois séries précédentes.

Thermomètres.	Air.	Alcool.	Éther.
	°	°	°
t..........	»	80	35
t'..........	10	85	40
t''..........	10	85	39

On peut remarquer que les différents résultats obtenus sont très concordants; le rapport des longueurs d'onde dans l'air aux longueurs d'onde dans la vapeur d'alcool donne en effet les trois nombres

1,239 1,219 1,217.

On a avec l'éther 1,71 et 1,706.

Résultats avec l'alcool.

Nous prendrons pour le rapport $\frac{L}{L_1}$ des longueurs d'onde dans l'air et dans la vapeur d'alcool le nombre 1,225 qui

représente la moyenne des trois rapports

$$1,239, \quad 1,219, \quad 1,217;$$

dans la formule

$$\frac{L_1}{L} = \sqrt{\frac{m_1}{m} \times \frac{\delta}{\delta_1} \times \frac{1 + \alpha_1 t_1}{1 + \alpha t}},$$

nous prendrons $\delta_1 = 1,578$ (Zeuner, *loc. cit.*, p. 282),

$$t_1 = 80;$$

pour α_1, il semble que l'on puisse sans erreur trop grande prendre le nombre 0,004257, qui nous a servi pour la vapeur d'eau saturée à 100°. On tire de là

$$m_1 = 1,14.$$

Résultats avec l'éther.

Malgré la constance du rapport entre les longueurs d'onde dans l'air et dans la vapeur d'éther pour les deux séries précédentes de déterminations, il vaut mieux, vu le petit nombre de mesures exécutées avec la première anche, laisser de côté les résultats qu'elle nous a donnés et comparer ensemble, non pas l'éther et l'air, mais l'éther et l'alcool, puisque, dans ces milieux employés concurremment, nous n'avons pas trouvé de résultats anormaux pour l'anche.

Zeuner donne, pour la densité de vapeur d'éther saturée sous la pression atmosphérique, $d = 2,567$. Nous prendrons pour α le même coefficient que pour les vapeurs d'eau et d'alcool 0,004257 et 35° pour la température de la vapeur; on trouve ainsi, pour la valeur de m,

$$m = 1,093.$$

résultat à rapprocher de ceux de Cazin, 1,076, et Masson, 1,0544, cités dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 243, et obtenus par une méthode toute différente.

Résumé et conclusions.

1° Nous avons donné un procédé pour déterminer la vitesse du son dans les vapeurs qui s'échappent des liquides en ébullition. Ce procédé est fondé sur le mode de fonctionnement d'une anche, relativement à la longueur de la colonne aériforme qui remplit le porte-vent.

2° Au lieu de la valeur même de la vitesse du son dans ces milieux, que l'on calculerait facilement en partant de celle bien connue dans l'air, j'ai donné la valeur du rapport des chaleurs spécifiques en prenant 1,41 pour celle qui convient à l'air. J'ai trouvé ainsi

Pour la vapeur d'eau......	1,321
» d'alcool....	1,14
» d'éther....	1,093

Ces valeurs conviennent sans doute aux vapeurs légèrement surchauffées dont nous avons fait usage, et pourront servir au calcul de coefficients et de données numériques si importantes en Thermodynamique. Zeuner a trouvé pour l'eau 1,33 et Cazin et Masson pour l'éther 1,076 et 1,0544.

Je me propose de continuer ces déterminations. La longueur des expériences, la nécessité de les multiplier pour obtenir des données certaines, me seront une excuse suffisante pour ne pas apporter ici, actuellement, de résultats relatifs à un plus grand nombre de liquides.

NOUVELLE MÉTHODE POUR DÉTERMINER LA DENSITÉ DE VAPEUR DES CORPS VOLATILISABLES EN MÊME TEMPS QUE LA TEMPÉRATURE DE L'EXPÉRIENCE;

Par MM. L.-F. NILSON et OTTO PETTERSSON.

Dans un Mémoire précédent (¹), nous avons décrit un procédé qui nous permettait de déterminer la densité de vapeur de chlorure de glucinium à 520°-812° C. Ayant opéré au feu d'un fourneau à combustion de Glaser dans des vases de verre, nous n'avons pu dépasser cette température dans cette série d'expériences. Pour faciliter les recherches sur le chlorure en question, ainsi que sur d'autres chlorures métalliques à des températures plus élevées, M. V. Meyer a eu l'obligeance de nous proposer, immédiatement après la publication de notre travail, de mettre à notre disposition un appareil de platine qu'il avait employé à des expériences analogues. Cependant, l'achat d'un fourneau et d'autres appareils nécessaires pour ces travaux, les réparations répétées du réservoir de platine, qu'on ne peut exécuter qu'à Paris, et d'autres circonstances encore nous ont empêché quelque temps de poursuivre ces expériences, pour lesquelles M. Meyer et son successeur à Zürich, M. Hantzsch, nous ont pourvus d'un moyen si important (²).

La méthode Meyer pour déterminer la densité de vapeur des corps volatils étant déjà si perfectionnée par M. Meyer lui-même, M. Crafts et d'autres savants, la constitution moléculaire des gaz pourrait sans doute être fixée en opérant rigoureusement selon les indications déjà

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 988; *Bericht. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 987; 1884.

(²) Nous sommes fort redevables à ces savants de leur obligeance.

fournies. Séduits par le désir de donner à la méthode basée sur le principe de Dulong la même exactitude qu'on ne peut atteindre que par la méthode de Dumas, dans des circonstances favorables et aux températures inférieures, nous avons préféré remanier ce procédé.

I. — *Principe de la méthode nouvelle.*

Nous avons voulu non seulement mesurer plus exactement le gaz chassé, mais surtout joindre à notre méthode une détermination de la température, de façon que les deux opérations (densité et température) fussent effectuées en deux ou trois minutes. La méthode Meyer en fournit elle-même le moyen, l'appareil consistant en un réservoir rempli d'un gaz indifférent (en excluant l'air), uni à un tube gradué ou manomètre. Or, l'idée vient naturellement de se servir de cette combinaison comme thermomètre à air pour mesurer la température d'expérience; mais elle ne peut être réalisée telle quelle, parce que la tige du réservoir, s'étendant au dehors du fourneau, doit être assez large pour que la petite capsule, contenant la substance, puisse tomber par là; d'où résulte un espace nuisible dont on ne peut évaluer la température.

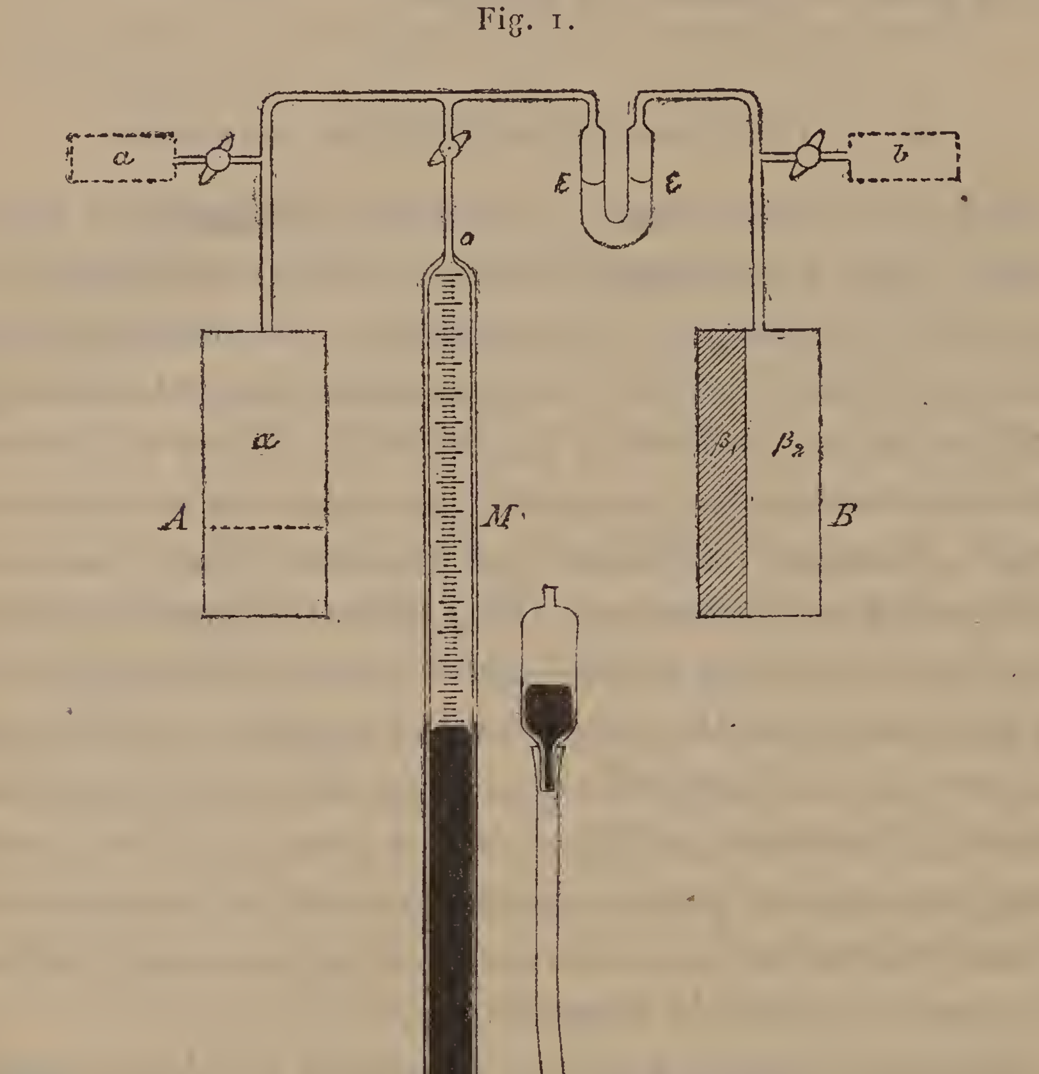
Cependant l'un de nous (¹) a imaginé un thermomètre à air, où l'action de l'espace nuisible est tout à fait compensée et éliminée. Rien ne nous empêcha d'appliquer à l'appareil Meyer la même disposition et d'unir ainsi à la méthode, non seulement une détermination irréprochable de la température, mais aussi une évaluation rigoureuse du gaz chassé.

La *fig.* 1 peut servir d'illustration schématique et de vérification stricte du principe sur lequel se fonde le nouveau procédé.

(¹) Otto Pettersson, *Journ. f. prakt. Ch.*, 2ᵉ série, t. XXV, p. 102.

Soient A et B deux réservoirs d'une grandeur égale, M un tube gradué, communiquant à A et isolé par une colonne de mercure ; A, B et M d'abord entourés de glace et le niveau de mercure à zéro au sommet du tube. L'air

Fig. 1.



de A et B étant à la même pression, le liquide (quelques gouttes d'acide sulfurique concentré) est, par conséquent, au niveau dans les deux branches du petit tube en U ou manomètre différentiel. Or A est chauffé à la température arbitraire x, le niveau du mercure de M est réglé de sorte que le liquide du manomètre différentiel soit de

niveau. L'air de A s'étant dilaté sous pression constante, on peut évaluer sa température d'après la formule suivante :

$$(I) \qquad V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W_0 = V_0.$$

On désigne ici par

V_0 le volume de l'air de A à zéro ;
γ le coefficient de dilatation du vase ;
α le coefficient de dilatation de l'air sous la pression constante ;
x la température cherchée ;
W_0 le volume de l'air dans le tube gradué M à zéro.

Nous avons fait ici abstraction de l'espace nuisible, c'est-à-dire présumé que l'air n'est pas chauffé dans les tubes capillaires, hypothèse qui, naturellement, n'a jamais lieu. Pour estimer l'action de cet espace, nous supposons que la tige du réservoir A a une dilatation a de volume connu v. La tige du réservoir B ayant une dilatation b de même grandeur, placée de manière que l'air qu'elle renferme éprouve, au moyen de la radiation ou conduction de la chaleur, la même influence que l'air dans a par le chauffage du réservoir A, il sera ainsi démontré que l'action disturbante de l'espace nuisible a sera compensée par la réaction de b, et la formule (I) indiquée plus haut sera tout à fait applicable, même dans le cas que l'espace nuisible serait d'une grandeur arbitraire.

Les volumes de A et de B, de a et de b, ainsi que le volume intérieur des tubes capillaires des deux côtés du manomètre différentiel étant complètement égaux, et ces parties ayant aussi la même température initiale, telle que 0°, les deux parties du système renferment par conséquent un nombre égal de molécules de gaz sous la même pression p_1. Après que le réservoir A par chauffage a atteint une température constante, une partie du gaz qu'il contenait

se trouve dans le tube M à zéro. Supposons que le réservoir B, refroidi toujours à 0°, soit divisé par une cloison de manière qu'il se trouve dans la partie ombrée β_1 le même nombre de molécules de gaz que dans M. L'autre partie β_2 contient donc autant de molécules de gaz que le réservoir chauffé A. Nous imaginons de plus que l'espace nuisible a, ainsi que la partie b, sont chauffés à une température arbitraire, mais tout à fait égale; supposons d'abord que a soit seulement en communication avec M, b avec l'espace ombré β_1, et que β_2 et A soient isolés. La pression s'élève donc dans l'appareil, — à gauche de ε et à droite de ε_1, — de p_1 à p_3; mais le liquide du tube différentiel reste pourtant immobile, car $a = b$ et $M = \beta_1$.

De plus, on peut supposer A refroidi à 0° et le fond du réservoir agissant comme piston mobile; le volume de l'air dans A est donc réduit à l'espace α. Il va sans dire que $\alpha = \beta_2$ et que l'air qui est dedans garde sa pression primitive, qui est dominante dans β_2. En restituant la communication d'un côté entre α, a et M et de l'autre entre β_2, b et β_1, les différences de la pression s'évanouissent dans les deux parties du système, de manière que la pression à gauche de ε et à droite de ε_1 devienne égale, prenant une valeur moyenne p_2 entre p_1 et p_3. Si nous supposons enfin que le réservoir A est séparé des autres tubes et l'air qui est dedans, chauffé à la température précédente x, sous la nouvelle pression constante p_2, l'air et le réservoir reprennent leur volume premier et, la pression p_2 dominant ici, on peut rétablir la communication avec l'autre système des tubes à gauche de ε_1, sans altération du niveau au manomètre différentiel.

Il faut bien observer que nous n'avons jamais eu besoin de changer la hauteur du mercure dans M *pendant toutes ces opérations.*

Le volume observé W, sur lequel se base la température trouvée, ne dépend nullement de ce qu'un espace nuisible

d'une grandeur arbitraire et d'une température inconnue est uni au système de tubes. La même formule (I), calculée en supposant que l'air de A est chauffé sous la pression constante et qu'il n'existe aucun espace nuisible, est tout à fait applicable à notre procédé, quoique la pression soit élevée de p_1 à p_2 et qu'un espace nuisible de dimensions considérables soit ajouté au système. On peut se servir de la même argumentation pour la dilatation de l'air de M, que pour celle de l'air dans A; d'où il résulte que l'on n'a pas besoin de maintenir la température de M à zéro, mais à une température plus commode, c'est-à-dire à celle où le tube à mesurer est calibré. La formule devient seulement alors un peu plus compliquée,

$$\text{(II)} \qquad V_0 \frac{1+\gamma x}{1+\alpha x} + W_0 \frac{1}{1+\alpha t^0} = V_0.$$

Mais, après quelques transformations simples, on a pour le calcul de la température d'expérience la formule suivante

$$\text{(III)} \qquad x = \frac{W_0}{V_0(\alpha-\gamma)(1+\alpha t^0) - W_0\alpha},$$

expression aussi simple qu'on puisse le désirer pour une détermination avec le thermomètre à air. Le calcul se simplifie encore, en tenant la température t^0 du tube gradué M exactement à 15°, 5 C., à laquelle le tube est calibré. La quantité

$$V_0(\alpha-\gamma)(1+\alpha t^\circ)$$

est donc une constante égale à k et la température cherchée se trouve par la formule

$$\text{(IV)} \qquad x = \frac{W_0}{k - W_0\alpha}.$$

Pour des déterminations de ce genre avec le thermomètre à air, il ne faut que les conditions suivantes :

1° Les volumes des réservoirs A et B ainsi que des tubes des deux côtés du manomètre différentiel doivent être exactement égaux. Nous indiquerons ci-dessous la manière dont nous avons rempli cette condition.

2° La tige du réservoir de platine n'étant pas capillaire, mais assez large, il faut la compenser par un tube de même dimension et de même métal, ouvert en haut et fermé en bas; on le place à côté de la tige du réservoir, de manière qu'il communique au système de tubes de l'autre côté du manomètre différentiel. C'est la partie inférieure de ce tube qui forme le compensateur véritable de l'espace nuisible dans la tige du réservoir. Les autres parties des deux systèmes en tubes de verre, appliqués symétriquement et ayant un volume tout à fait égal, prennent à peu près la température dominante de la chambre d'expérience, et se compensent ainsi mutuellement.

3° Les deux réservoirs A et B et les systèmes de tubes sont remplis d'nn gaz indifférent sec, dont le coefficient de dilatation est constant. Nous nous sommes toujours servis d'acide carbonique; mais nous n'avons pas calculé avec le coefficient $\alpha = 0,00371$, fixé par Regnault (¹) pour les températures ordinaires, mais avec la valeur $\alpha = 0,00367$, parce qu'il est démontré par les déterminations d'Amagat (²), ainsi que par les recherches récentes de MM. V. Meyer et Langer (³), que l'acide carbonique sec se dilate aux températures élevées selon la même loi que l'air.

II. — *Description de l'appareil d'expérience.*

La disposition détaillée de l'appareil dont nous nous sommes servis est représentée *fig.* 2.

Le fourneau de M. Perrot, fabriqué par M. Muencke à

(¹) *Mémoire de l'Académie des Sciences de Paris*, t. I, p. 329; 1847.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIX.
(³) *Pyrochemische Untersuchungen;* Braunschweig, 1885.

Berlin, a été employé dans nos expériences, sans modifications autres que l'ouverture centrale du bec de gaz en fonte laquelle a été un peu agrandie, afin que le mélange du gaz et de l'air sortît en quantité suffisante autour du tube en porcelaine qui y est placé. Le moufle de ce fourneau a environ 300^{mm} de haut et 120^{mm} de diamètre en haut et 100^{mm} en bas. Nous laissons au tube en porcelaine de Berlin la position indiquée par MM. Meyer et Zublin [1]. Uni à un tuyau de cheminée ordinaire du laboratoire, le fourneau donne une température de 1100°-1200° C.; mais on peut facilement élever cette chaleur à volonté, en soufflant de l'air comprimé autour du tube en porcelaine. Dans une de nos expériences (IV), nous sommes ainsi arrivés sans peine à la température désirée (1500° C.), par l'application du soufflet de Schlœsing et d'un peu d'air à 2^{atm}. Nous remplissons la partie inférieure du tube en porcelaine de cylindres d'argile réfractaire et d'asbeste, pour empêcher le tirage d'air.

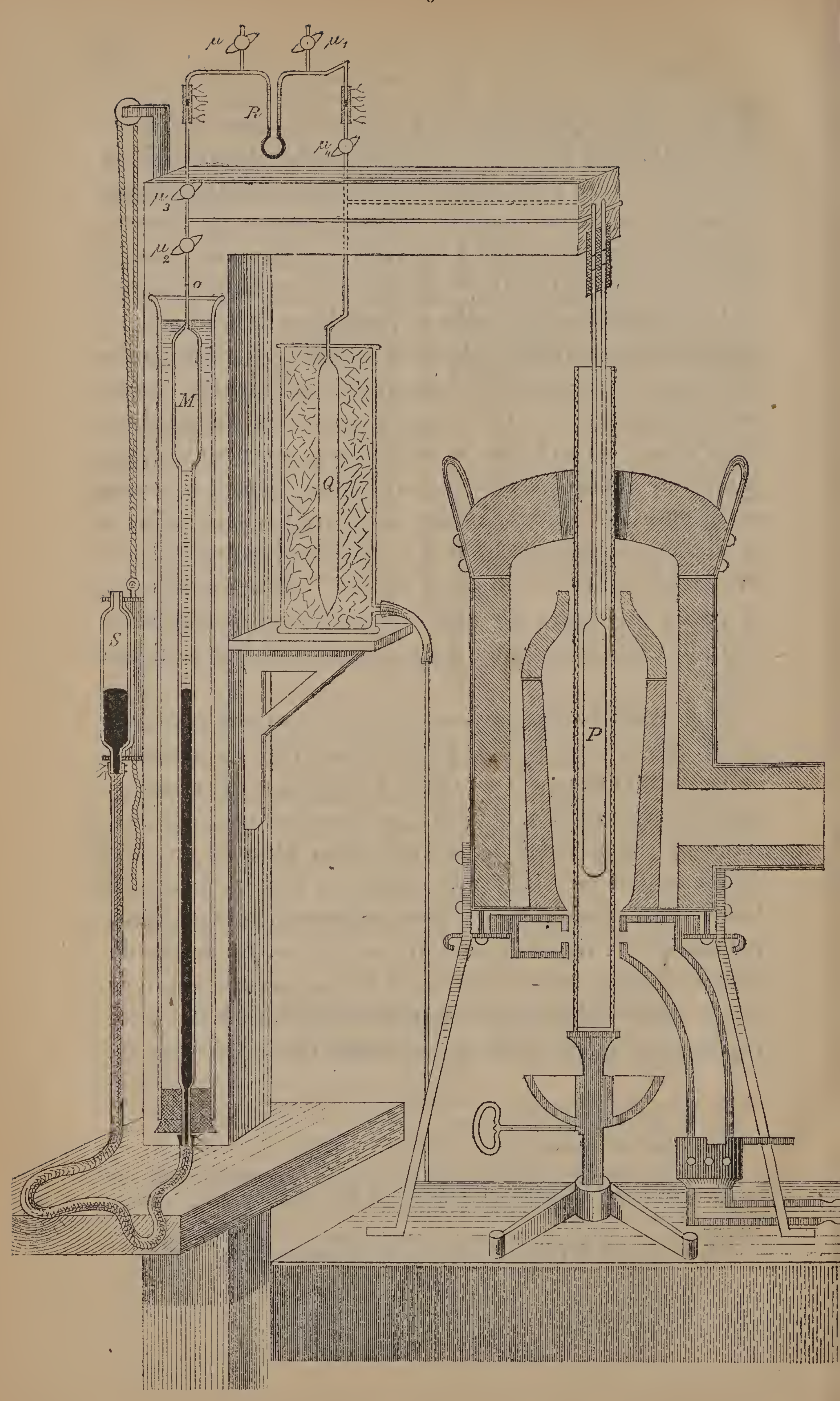
Nous avons déterminé la capacité du réservoir de platine de M. Meyer avec la plus grande exactitude en pesant et en mesurant l'eau qu'il contient. A 15°, 5 C., elle se monte, pour le réservoir, à $111^{cc},62$, et pour la tige, à $9^{cc},20$. Immédiatement à côté de la tige, nous plaçons un tube compensateur de platine [2], fermé en bas et ouvert en haut; il est absolument des mêmes dimensions et du même volume que la tige du réservoir, soit $9^{cc},20$. Au moyen de ligature épaisse en caoutchouc, la tige et le compensateur sont unis hermétiquement aux tuyaux additionnels de verre, représentés à peu près en grandeur naturelle (*fig.* 3).

---

(1) *Bericht. der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 2204; 1879.

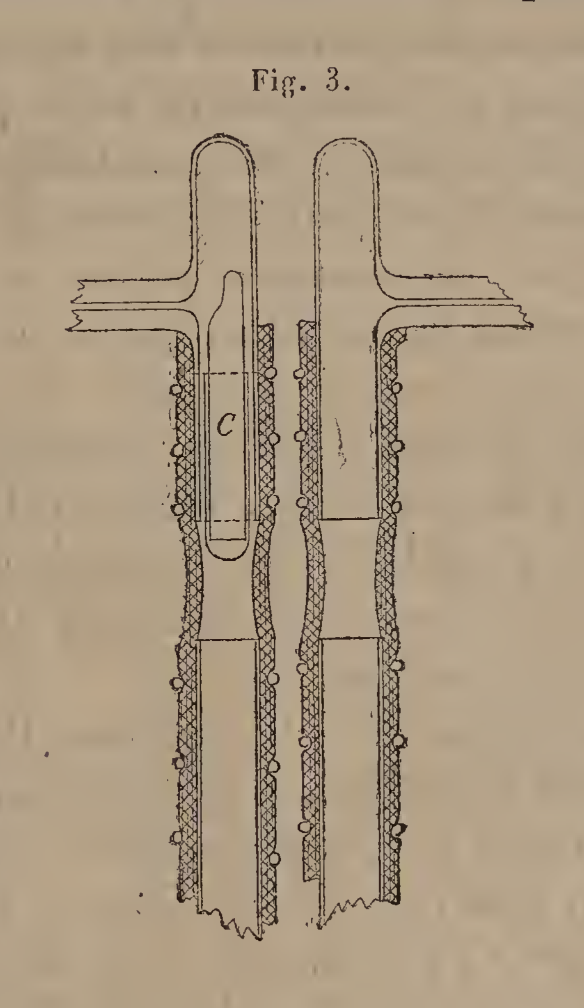
(2) Ce tube, ainsi que les autres objets de platine, employés dans nos expériences, sont fabriqués sans soudure par MM. *F. Desmoutis, Le Brun et Cie*, à Paris.

Fig. 2.



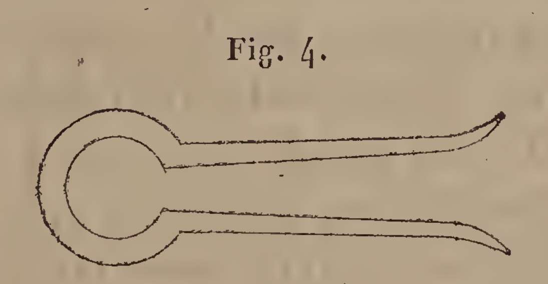
Dans le tuyau additionnel à gauche, communiquant au réservoir de platine P, on introduit la petite capsule C,

Fig. 3.



qui renferme la substance dont la densité de vapeur est à déterminer. En poussant la petite griffe de laiton (*fig.* 4) sur la partie libre de la ligature et en lui donnant ainsi une forme légèrement ovale, au lieu de sa forme ronde

Fig. 4.



naturelle, la petite capsule reste immobile. Mais, aussitôt qu'on enlève la griffe, elle tombe instantanément dans le réservoir incandescent. A côté des tuyaux additionnels, ainsi reliés à la tige et au compensateur, deux tubes capillaires sont soudés, qui conduisent, d'un côté et à partir du

réservoir P, au tube gradué M, et de l'autre, à partir du compensateur, au réservoir de verre Q. En certains endroits ces tubes capillaires sont munis de cinq robinets de Geissler (μ, μ_1, μ_2, μ_3, μ_4) fabriqués en verre par M. Franz Müller, de Bonn, et rodés, d'une exactitude bien connue. Le tube à mesurer M est rempli de mercure, dont la hauteur peut se régler soigneusement par un mécanisme, appliqué sur le côté du support. Le réservoir en verre Q est exactement du même volume que celui de platine P ou $111^{cc},62$. Enfin, les deux systèmes communiquent par le haut, au moyen du manomètre différentiel R, fait aussi d'un tube de verre capillaire. Il n'est pas soudé aux deux systèmes capillaires, mais, pour prévenir toute rupture, uni par ligature hermétique.

Les tubes capillaires entre le réservoir P et le manomètre différentiel R renferment $27^{gr},93$ de mercure; leur volume est ainsi égal à $2^{cc},0606$; celui des capillaires entre le compensateur et le réservoir Q est égal à $1^{cc},9717$, correspondant à $26^{gr},72$ de mercure. Le premier volume est pris à dessein un peu plus grand que le dernier, la capsule de platine et la substance qu'elle renferme exigeant aussi un petit espace.

Pendant l'expérience, le réservoir Q est refroidi par de la glace écrasée dans un cylindre en verre; au besoin on fait écouler l'eau superflue par la tubulure du cylindre. Le tube à mesurer M est muni d'une échelle millimétrique et calibré avec la plus grande exactitude à $15^{\circ},5$ C., en pesant, de dix en dix minutes, le mercure qu'il contient. Il est entouré d'un cylindre en verre assez large. Pendant l'expérience on fait couler jusqu'au fond un courant d'eau de $15^{\circ},5$ C., assez vite pour que le tube M se maintienne toujours à cette température; au haut du cylindre on fait écouler l'eau superflue par un siphon.

Le support de bois, auquel tout l'appareil est fixé, comme nous l'avons dit, peut être élevé perpendiculaire-

ment au moyen d'un mécanisme *ad hoc*, par lequel on peut donner au réservoir de platine et au compensateur leur vraie position au milieu du tube en porcelaine, qu'on chauffe auparavant avec précaution. On protège pendant l'expérience l'appareil, et sur tout le tube à mercure et le réservoir à glace, par des garde-feu contre la radiation du fourneau.

III. — *Exécution de l'expérience.*

Après avoir retiré l'air du système compensateur (réservoir Q, etc.) par une pompe à mercure de Sprengel, on introduit un courant d'acide carbonique pur et sec ([1]) par le robinet μ_1, on élève le support par le mécanisme déjà indiqué et l'on éloigne ensuite l'appareil du voisinage immédiat du fourneau que l'on chauffe en attendant; on délie le réservoir P de sa ligature pour le remplir aussi du même gaz par un tube étroit de platine qui s'étend jusqu'à son fond; on introduit en même temps un courant d'acide carbonique par le robinet μ et on chasse par là l'air des tubes de verre communiquant au réservoir P. Puis on introduit rapidement la petite capsule de platine C renfermant la substance dans le tuyau additionnel de gauche, d'où elle prend la position indiquée (*fig.* 3); on pousse légèrement la griffe de laiton sur la partie libre de la ligature, on resserre la tige du réservoir à la partie inférieure de la ligature au moyen d'un fil de cuivre ([2]) et l'on place ensuite le réservoir de platine dans un cylindre avec de la glace. Pendant ce temps-là le robinet μ est continuellement uni à l'appareil pour le dégagement de l'acide carbonique, jusqu'à ce que P ait pris tout à fait la température de l'eau glacée. En ouvrant ensuite pour un instant les robinets μ et μ_1, les deux systèmes de tubes communiquent avec

([1]) Nous dégageons ce gaz dans l'appareil *Norblad* décrit ci-après.

([2]) Les autres ligatures de l'appareil sont aussi resserrées de la même manière.

l'air extérieur, le liquide du manomètre différentiel prend la même hauteur dans ses deux branches. On ferme ensuite les robinets μ et μ_1, ainsi que μ_3 et μ_4.

L'appareil est alors tout prêt pour l'expérience. On lui fait reprendre sa position juste au-dessus du tube de porcelaine maintenu incandescent dans le fourneau. Naturellement on ne peut introduire immédiatement le réservoir refroidi dans le tube chaud. Il faut le chauffer d'abord au rouge à la flamme d'un bec Bunsen. On règle en attendant la hauteur de mercure dans M par le mécanisme mentionné plus haut, de sorte qu'il n'existe aucun excès de pression notable dans l'appareil, et l'on continue après que le réservoir P a pris sa vraie position dans le tube en porcelaine et jusqu'à ce que la température du fourneau commence à devenir constante. A ce moment, on ouvre les robinets μ_3 et μ_4 et l'on fait le dernier ajustement précis du niveau du mercure au moyen du manomètre différentiel. Dès que le liquide des deux branches du manomètre a pris la même hauteur, on a atteint le point. Le manomètre étant fort sensible, l'opération exige quelque précaution. C'est pourquoi on n'ouvrira pas les robinets μ_3 et μ_4 à la fois, mais l'un après l'autre, jusqu'à ce que le niveau soit à peu près juste. Les changements de niveau qui ont encore lieu au manomètre sensible montrent bientôt que la température du fourneau n'est pas encore constante, mais s'élève lentement. Ordinairement il faut abaisser graduellement le niveau du mercure pendant quinze à trente minutes encore, avant que le manomètre indique une température tout à fait fixe pendant trois à cinq minutes. On observe donc la hauteur du mercure dans M au moyen d'une loupe; le volume correspondant W, inséré dans la formule IV, donne immédiatement la température du fourneau.

On sait que le gaz, à cette détermination de la température, n'est pas à la pression atmosphérique ordinaire, mais à une pression artificielle p_3, qui dans nos expériences

est supérieure de 27^{mm} ou 30^{mm} à p_1. Il s'agit maintenant de réduire le gaz à la pression normale, parce que cette détermination de densité de vapeur doit s'exécuter à la pression ordinaire. Dans ce but, on ferme promptement les robinets μ_3 et μ_4, on ouvre μ_1, on fait tomber le mécanisme jusqu'à ce que le mercure de M et de S soit nettement au niveau; après quoi le niveau de M prend sa position exacte selon l'indication du manomètre. Maintenant, l'appareil est tout préparé pour la détermination de la densité de vapeur.

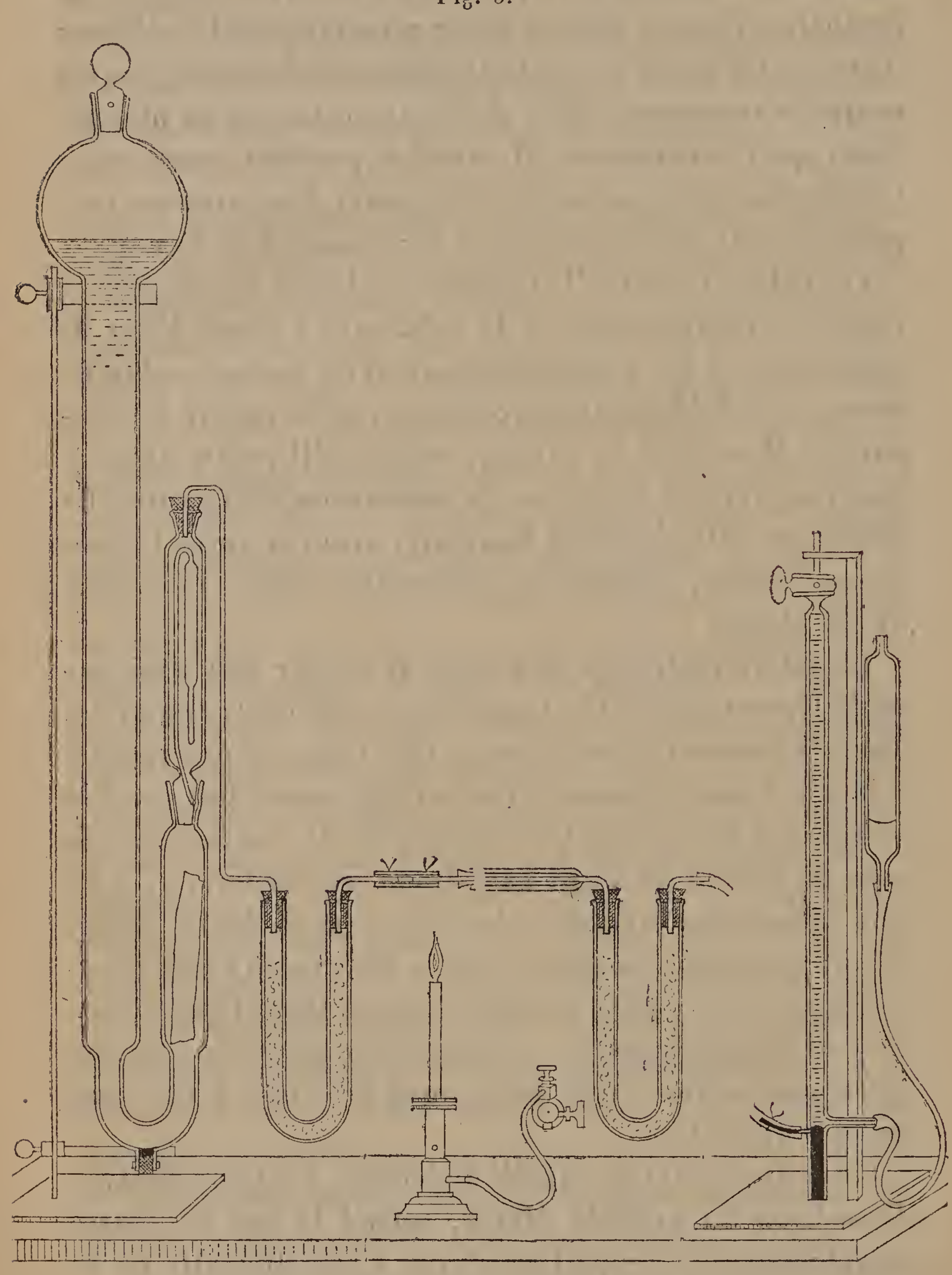
On enlève la griffe, la capsule de platine tombe dans le réservoir incandescent et la substance y prend l'état de gaz en une ou deux secondes; mais il est indispensable de fermer préalablement le robinet μ_3 et de mettre le mercure de M et de S au niveau, avant qu'il puisse avoir sa position précise, au moyen du manomètre différentiel. La différence entre les deux hauteurs, avant et après l'expérience, donne, évaluée en centimètres cubes, le volume du gaz chassé.

La détermination de la densité de vapeur suit ainsi immédiatement celle de la température. En effet, toutes les deux s'exécutent dans le temps très court de une minute et demie à deux minutes. Grâce à l'ajustement fort sensible que permet le manomètre différentiel, la valeur trouvée pour la densité est d'une exactitude extraordinaire, et en cela le nouveau procédé a des avantages évidents. Enfin, il faut peut-être remarquer que le réservoir Q doit naturellement être entouré de glace pendant toute l'expérience et que la température du courant d'eau qui coule sans interruption autour de M devra aussi être tout à fait constante à 15°,5 C.

On sait qu'il est très difficile de décider, dans une certaine disposition du procédé Meyer, quand le gaz est chassé complètement et l'expérience finie. Cette difficulté ne se présente jamais dans notre procédé. Dès que le ménisque du mercure de M a pris une fois sa vraie position, le ma-

nomètre reste immobile pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que se présente une contraction lente qui dépend

Fig. 5.



de ce que les vapeurs de la substance se diffusent dans les parties froides de l'appareil et s'y condensent.

En raison de la précision et de la certitude que présentent les résultats de la nouvelle méthode, nous osons la recommander aussi pour les températures inférieures. Selon notre conviction le principe ici suivi pour mesurer la chaleur est applicable à une température quelconque.

IV. — *Préparation des chlorures métalliques purs.*

La manière dont nous obtenons des chlorures purs pour les déterminations en question étant d'usage général, nous donnons (*fig.* 5) une esquisse de l'appareil que nous employons dans ce but. Dans plusieurs cas, ce sera peut-être le seul moyen d'obtenir un chlorure absolument pur. C'est le cas en particulier pour le chlorure de glucinium que nous avons examiné d'abord, pour passer en revue ensuite plusieurs autres chlorures.

Au moyen d'un filet de platine, on cloisonne au milieu un tube de platine de 5^{mm} de diamètre; on met ensuite du côté gauche 5 à 6 milligrammes de la préparation métallique et l'on fait passer par le tube un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. Pour produire un courant tout à fait constant de ce gaz, dégagé par l'action de l'acide sulfurique concentré [1] sur un morceau de chlorure d'ammonium (Davy), nous nous sommes servis d'un appareil imaginé par M. Norblad, de Stockholm, et fabriqué par M. Franz Müller, de Bonn, appareil d'un usage éminemment pratique qui mérite d'être introduit généralement dans les laboratoires de Chimie. Le courant de gaz modéré qui se dégage avec une vitesse constante pendant un temps très long, dans cet appareil, passe d'abord sur une couche d'acide sulfurique concentré dans le tuyau additionnel, fonctionnant à la fois comme robinet hermé-

[1] La tubulure en bas de l'appareil est fermée par un bouchon en caoutchouc; en appliquant sur lui une couche suffisante de mercure, nous empêchons tout à fait l'acide sulfurique de toucher le bouchon.

tique de l'appareil, puis dans un tube en U renfermant de l'anhydride d'acide phosphorique, pour entrer ensuite dans le tube de platine où se trouve la préparation métallique et dans lequel le tube de verre par où entre le gaz est bien adapté. Le tube de platine est entouré d'un tube de verre réfractaire un peu plus large, fermé à gauche par un bouchon perforé et étiré à droite; ensuite nous appliquons encore un tube en U renfermant de l'anhydride d'acide phosphorique et enfin l'appareil de Schiff rempli d'eau. La préparation métallique, telle que le glucinium, étant hygroscopique, il faut chasser d'abord l'humidité en chauffant légèrement le tube avec un courant d'air ou d'un autre gaz sec indifférent. Pour éloigner ensuite toute trace d'air de l'appareil, on y fait passer un courant modéré d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le gaz soit complètement absorbé par l'eau du tube Schiff (1). Puis on chauffe avec une petite flamme la partie du tube où se trouve le glucinium. En modérant la flamme et le courant de gaz, on peut sublimer sans peine le chlorure qui s'y forme, jusqu'à l'extrémité droite du tube de platine, où il se dépose en petites aiguilles tout à fait blanches, lesquelles fondent en un liquide limpide ne tirant pas sensiblement sur le jaune. La petite quantité de glucine et de silice qui se trouve dans la préparation métallique se retrouve intacte à côté de la cloison du tube de platine. Après que l'hydrogène libre, dégageant par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glucinium, n'augmente plus dans le tube Schiff, on chasse le gaz chlorhydrique par un courant d'air sec et froid; puis on retire le tube de platine du tube de verre à chauffer qui l'entoure, on pousse promptement une petite capsule de platine bien ajustée sur la partie où se trouve le chlorure sublimé, on coupe environ 20^{mm} de cette extrémité

(1) Le glucinium n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire.

avec des ciseaux, on donne sans retard au tube aplati par là une forme arrondie, au moyen de pinces rondes. Ainsi, en quelques moments, on a renfermé le chlorure, sans que l'humidité de l'air puisse influer sensiblement, dans la petite capsule de platine qui, par sa forme, est disposée de façon à glisser facilement à travers la tige de l'appareil Meyer.

Enfin on introduit sans délai cette capsule dans un petit tube de verre, qu'on peut fermer hermétiquement avec un bouchon, et l'on pèse le tout exactement. Après avoir fait les déterminations en question, on fait sortir la capsule du réservoir de platine, en secouant ce dernier ; nettoyée, elle sera pesée de nouveau dans le même tube de verre, et la quantité de chlorure examiné sera ainsi connue.

En vue du contrôle, il est bon de mesurer aussi l'hydrogène qui est dégagé et se trouve dans l'appareil Schiff. Naturellement il est équivalent au glucinium consommé.

Quant aux preuves de la pureté du chlorure préparé ainsi, nous renvoyons le lecteur à notre précédent Mémoire (1).

V. — *Densité de vapeur du chlorure de glucinium.*

Nous communiquerons enfin, dans le Tableau I, les résultats des expériences faites sur le chlorure de glucinium selon le procédé décrit ci-dessus. Les trois premières sont exécutées au feu du fourneau Perrot seul ; dans la dernière, la température est élevée au plus haut degré que puisse supporter le tube en porcelaine de Berlin. Il y a dominé une chaleur de 1502°C., produite en soufflant un peu d'air comprimé au moyen du soufflet Schlœsing, comme nous l'avons déjà mentionné.

(1) *Loc. cit.*

TABLEAU I.

Expériences.	Détermination de la température			Détermination de la densité de vapeur			
	Volume de gaz chassé w.	Température du tube à mesurer. t^o.	Température d'expérience calculée x.	Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé.	Température du tube à mesurer.	Densité calculée air = 1.
	cc	o	o	gr	cc	o	
I	95,73	22,5	1080	0,0334	10,050	22,5	2,684
II	97,98	27,5 (1)	1115	0,0443	12,943	15,5 (1)	2,779
III	95,16	15,5	1184	0,0343	9,827	15,5	2,824
IV	99,06	15,5	1502	0,0306	8,974	15,5	2,791
						Moyenne	2,770

(1) Dans cette expérience, la densité fut déterminée un peu plus tard que la température, le tube à mesurer étant d'abord porté à la température normale ou 15°,5 C.

En combinant ces résultats avec ceux auxquels nous sommes arrivés pour les températures inférieures l'année précédente, on voit mieux la variation singulière à laquelle est sujette la grandeur moléculaire du chlorure de glucinium avec l'accroissement de la température.

TABLEAU I.

Expériences.		Température d'expérience.	Densité de vapeur.	Observations.
Dans le fourneau de *Glaser*.....	1	490°	6,7	Le chlorure a pris l'état gazeux très lentement. Détermination douteuse.
	2	520	4,174	Le chlorure a pris l'état gazeux complet, quoique lentement.
	3	589	3,067	Expériences tout à fait normales.
	4	597	3,031	
	5	604	3,090	
	6	686	2,853	
	7	720	2,926	
	8	745	2,753	
	9	812	2,793	
Dans le fourneau de *Perrot*.....	I	1080	2,684	
	II	1115	2,779	
	III	1184	2,824	
	IV	1502	2,791	

On voit que le chlorure, après une période de dissociation successive entre 490° et 604°, passe à l'état de gaz complet à environ 680°, pour ne plus changer et sans aucune décomposition prendre le poids moléculaire qui répond à

$$\mathrm{Gl\,Cl^2} = 80,$$

caractérisé par la densité normale 2,77. Les expériences entre 490° et 812° sont exécutées au feu d'un fourneau de Glaser suivant la méthode que nous avons décrite aupara-

vant ([1]). Malgré la température très élevée, les quatre déterminations au fourneau de Perrot selon le nouveau procédé présentent une concordance extraordinaire : la moyenne de toutes est aussi exactement égale à la valeur théorique 2,77. Nous devons uniquement ce résultat à la sensibilité extraordinaire du manomètre différentiel qui nous sert d'indicateur, la colonne de mercure ayant seulement pour but d'enfermer le gaz chassé, mais nullement de régler la pression qui se fait par un appareil beaucoup plus exact.

Dans l'expérience I seulement, nous avons mesuré la pression au moyen de la colonne de mercure, en déterminant la densité de vapeur à la même pression p_3 à laquelle fut mesurée la température. Cette manière de procéder est aussi théoriquement exacte; mais, dans ce cas, quand il a fallu réduire p_3 à la pression atmosphérique dominante, toutes les corrections nécessaires pour capillarité, température, dilatation de l'échelle, etc., sont entrées en compte et ont occasionné des écarts inévitables du résultat normal.

([1]) *Loc. cit.*

TABLE DES MATIÈRES,

TOME IX (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME IX (6e SÉRIE).

11426 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.